

**Synthesen, Reaktionen und
Thermolysen
gespannter polycyclischer
Methylenkohlenwasserstoffe
 C_7H_8 und C_8H_{10}**

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Klaus Loosen
aus Bottrop**

Bochum 1979

**Synthesen, Reaktionen und
Thermolysen
gespannter polycyclischer
Methylenkohlenwasserstoffe
 C_7H_8 und C_8H_{10}**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum



**vorgelegt von
Klaus Loosen
aus Bottrop**

Bochum 1979



Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1979

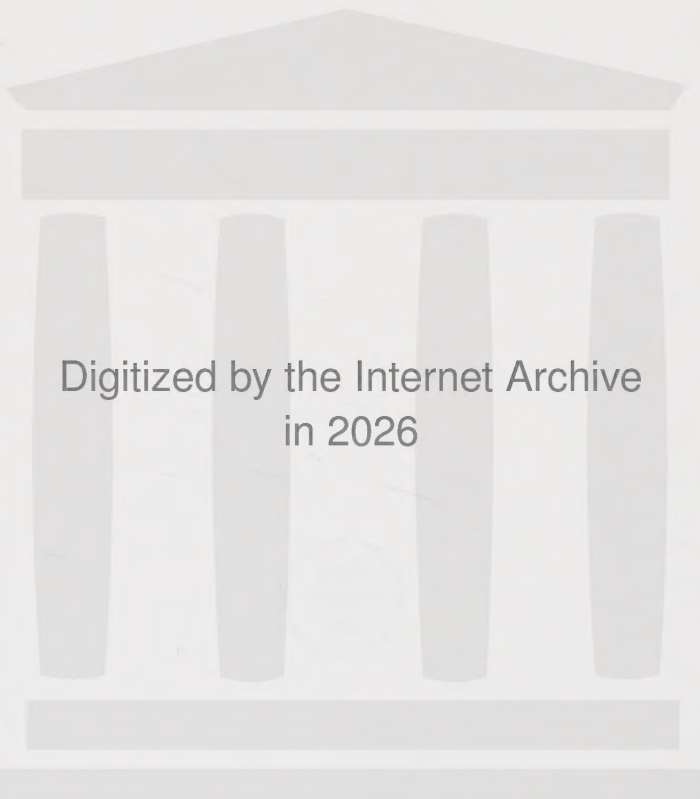
Berichterstatter : Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann

Mitberichterstatter : Prof. Dr. W. R. Roth

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von September 1976 bis Juni 1979 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. D. Hasselmann danke ich für anregende Diskussionen sowie für stets gewährte Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kimse gilt mein Dank für die fördernde Unterstützung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0010

Meinen Eltern
und
meiner Frau
in Dankbarkeit
gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungen im 5-Methylenbicyclo[2.2.0]- hex-2-en-System	5
2.1. Synthesen	5
2.2. Chemische Charakterisierungen	11
2.3. Thermolysen	18
2.4. Diskussion der Ergebnisse	30
3. Untersuchungen im 2-Methylenbicyclo[3.2.0]- hept-6-en-System	38
3.1 Synthesen	38
3.2 Thermolysen	41
3.3 Diskussion der Ergebnisse	49
4. Untersuchungen im 3-Methylenbicyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan-System	58
4.1 Synthesen	58
4.2 Chemische Charakterisierungen	60
4.3 Thermolysen	69
4.4 Diskussion der Ergebnisse	77
5. Untersuchungen im 3-Methylenbicyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]- hexan-System	89
5.1 Versuche zur Synthese von 3-Methylenbicyclo- [3.1.0.0 ^{2,6}]hexan	90
6. Zusammenfassung	105
7. Beschreibung der Versuche	109
7.1. Geräte und Betriebsbedingungen	109
7.2. Untersuchungen im Bicyclo[2.2.0]-System	114
7.2.1. Synthesen zum 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en	114
7.2.2. Synthesen zum 7,7-(² H ₂)-5-Methylenbicyclo[2.2.0]- hex-2-en	129
7.2.3. Reaktionen des 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-ens	131
7.2.4. Thermolysen	136
7.2.5. Referenzsubstanzen	143

7.3.	Untersuchungen im Bicyclo[3.2.0]-System	155
7.3.1.	Synthesen zum 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en	155
7.3.2.	Thermolysen	162
7.3.3.	Referenzsubstanzen	167
7.4.	Untersuchungen im Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-System	176
7.4.1.	Synthesen zum 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-heptan	176
7.4.2.	Reaktionen des 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-heptans	179
7.4.3.	Thermolysen	182
7.4.4.	Referenzsubstanzen	190
7.5.	Synthesen zum Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]-System	195
8.	Verwendete Konstanten	212
9.	Literaturverzeichnis	213

1. Einleitung

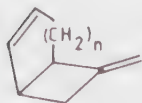
Thermisch induzierte Reorganisationsprozesse waren hinsichtlich ihrer mechanistischen Interpretationen lange Zeit ein mit vielen Fragezeichen verbundenes Gebiet der organischen Chemie. Erst das von Woodward und Hoffmann¹⁾ entwickelte Konzept der Orbitalsymmetriekontrolle gestattete in vielen Fällen einen tieferen Einblick in den Ablauf solcher Reaktionen. Weitere theoretische Arbeiten²⁾ und inzwischen experimentell bestätigte Voraussagen³⁾ demonstrierten in recht eindrucksvoller Weise den Wert dieser fundierten Regeln, deren Prinzip auf der mit Allgemeingültigkeit geforderten Aussage basiert, daß nur solche pericyclischen Reaktionen glatt, d.h. "erlaubt", verlaufen, bei denen zwischen den Orbitalsymmetrieeigenschaften der Reaktanden und Produkte Übereinstimmung herrscht. In der Folgezeit war man oftmals der Versuchung erlegen, sich einer differenzierten und vertiefenden mechanistischen Analyse zu entziehen, indem man die Diskussion auf zwei Alternativen beschränkte, nämlich den konzertierten Reaktionsverlauf, für den Stereospezifität als hinreichendes Kriterium galt, und den mehrstufigen Prozeß über Diradikale als definierte Zwischenstufen.

Doch schon bald zeigten neue thermische Umlagerungen, insbesondere die von gespannten Ringverbindungen sowie deren polycyclischen Vertretern⁴⁾, die Notwendigkeit einer modifizierteren Betrachtungsweise.

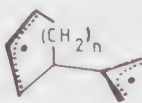
Bei den Synchronreaktionen konzentrierte sich daraufhin das Interesse auf die Energiedifferenzen zwischen erlaubten und verbotenen Prozessen. Man postulierte die prinzipielle Möglichkeit des energetischen Unterlaufens diradikalischer Prozesse durch eine verbotene konzertierte Reaktion für den Fall, daß die erlaubte Variante durch sterische Wechselwirkung, zu geringe Orbitalüberlappung oder erhöhte Ringspannung behindert ist. Berson und Salem⁵⁾ wiesen mit Hilfe ihres Konzepts einer "subjacent orbital"-Kontrolle auf den Einfluß elektronischer Faktoren hin, die zur Begünstigung eines verbotenen konzertierten Prozesses führen können. Aus diesem Grunde sind heute die Bezeichnungen "erlaubt" und "verboten" unglücklich im Hinblick auf die Strenge, die ihnen in der Molekülspektroskopie zukommt, und es erscheint vernünftiger, wie von Dewar⁶⁾ vorgeschlagen, die beiden Typen von pericyclischen Reaktionen als aromatisch und antiaromatisch zu kennzeichnen.

Doch auch die Diskussion um die vielfarbige Spezies "Diradikal"⁷⁾ erfuhr in den letzten Jahren eine neue Belebung. Neben der klassischen Betrachtung des Diradikals als Zwischenstufe⁸⁾, die durch eine Energiebarriere vor weiteren Reaktionen geschützt ist, wurden Modelle beschrieben, bei denen intermediäre Diradikale bei der Pyrolyse kleiner Ringe nur als individuelle Übergangszustände auftraten. So formulierten Doering und Sachdev⁹⁾ die Vorstellung eines "continuous diradical", während Hoffmann und Mitarbeiter¹⁰⁾ die Hypothese eines flachen Plateaus auf der Energiehyperfläche ("twixtyl") anboten. Die Klassifizierung des Diradikals als Zwischenstufe bedurfte allerdings ebenfalls einer Überarbeitung, da neuere thermische Untersuchungen oftmals einen partiellen Erhalt der Stereospezifität zeigten. Die einfachste Erklärung dieses Phänomens ist die Annahme relativ flacher Potentialmulden, die die Recyclisierung gegenüber internen Rotationen begünstigen, so daß man heute differenziert zwischen äquilibrierten⁷⁾ und konformativ nicht äquilibrierten¹¹⁾ Zwischenstufen.

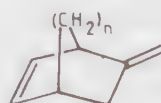
Das Konzept der nicht äquilibrierenden Diradikale benutzten Hasselmann^{11a,12)} und Rissing¹³⁾ zur mechanistischen Interpretation energetischer und stereochemischer Resultate bei der thermischen Umlagerung der bicyclischen Methylencycloalkene 1b und 1c, die bei Temperaturen um 200°C neben einer Methylencyclobutan-Automerisierung einer Strukturisomerisierung zu den Methylenbicyclo[2.2.n]alkenen 3b und 3c unterliegen.



1



2



3

a) n=0 b) n=1 c) n=2

Zur Erklärung der Ergebnisse, die sowohl durch Untersuchungen spezifisch deuterierter^{12a,13b)} und methylsubstituierter^{11a)} Bicycloheptene als auch spezifisch deuterierter^{13a)} Bicyclooctene gewonnen wurden, müssen

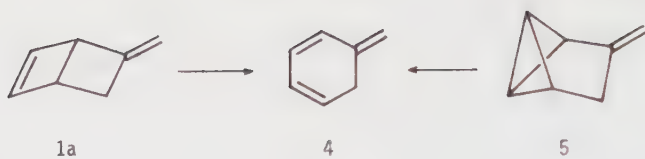
vor allem drei Alternativen in Betracht gezogen werden:

- 1) Konkurrierende konzertierte [3.3]-Cope und [1.3]-sigmatrope Umlagerung;
- 2) Ein Zweischnitt-Mechanismus unter Beteiligung äquilibrierter Diradikale als Zwischenstufen;
- 3) Ein Verlauf über nicht-äquilibrierende Diradikale oder über diradikaloide Übergangszustände von vergleichbarer Energie.

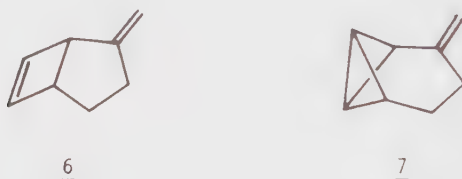
Während das Fehlen geometrischer Voraussetzungen eine signifikante Beteiligung der Cope-Umlagerung ausschließt, widerspricht der Verlust an Stereospezifität einer konzertierten [1.3]-Synchroumlagerung mit aromatischer Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes. Die Diskrepanz der Produktverhältnisse, ausgehend von den unterschiedlich markierten Substraten, ist außerdem trotz der hohen energetischen Stabilisierung in 2b und 2c nicht mit einem Verlauf über äquilibrierte Diradikale als Zwischenstufen in Einklang zu bringen, so daß die Deutung sämtlicher experimenteller Befunde die Beteiligung nicht-äquilibrierender Diradikale nahelegt.

Ein direkter Vergleich der in den verschiedenen Systemen erzielten Resultate zeigt aber deutlich, daß die entarteten und strukturellen Isomerisierungen stark von sterischen und konformativen Effekten geprägt sind, weshalb es sinnvoll erscheint, das Interesse auf ein konformativ weniger flexibles, ringverengtes Bisallyldiradikal 2a mit C_2 -Symmetrie zu konzentrieren. Ein erster Schritt zum Studium von 2a ist unter anderem Thema der vorliegenden Arbeit, die Untersuchung des chemischen und thermischen Verhaltens des aus 2a zu erwartenden Cyclisierungsprodukts 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a)¹⁴). Eine Deuteriummarkierung in der C^7 -Position von 1a sollte die unter thermischer Belastung bei hohen Temperaturen eventuell mögliche Konkurrenz des energetisch günstigeren zentralen C^{14} -Bindungsbruchs mit einer C^{16} -Bindungshomolyse anzeigen.

Der Wunsch nach einem tieferen Einblick in die Energiehyperfläche isomerer polycyclischer C_7H_8 -Systeme und aktuelles Interesse am identischen potentiellen thermischen Reorganisationsprodukt 5-Methylenbicyclohexa-1,3-dien (4)¹⁵) veranlaßten uns, einen weiteren Abschnitt der Arbeit dem formalen Di- π -Methan-Umlagerungsprodukt von 1a, 3-Methylenbicyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (5), zu widmen.



Da in der Literatur bis heute wenig über die Zugänglichkeit und das Verhalten monosubstituierter C_2 -überbrückter Bicyclobutansysteme bekannt ist¹⁶⁾, hielten wir es für angebracht, der Synthese von 5 die Untersuchung der den Systemen 1a und 5 analogen, ringerweiterten Verbindungen 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6) und 3-Methylentricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7) voranzustellen.



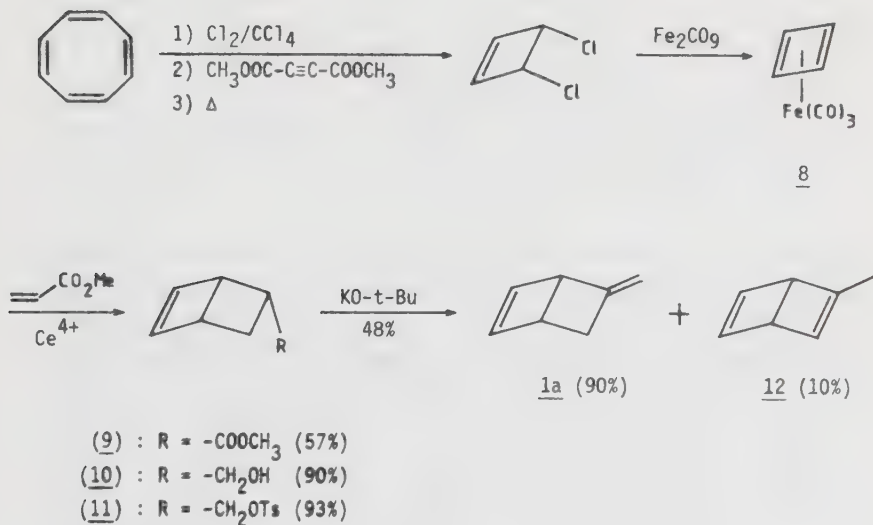
Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese sowie die chemische und thermische Charakterisierung der bicyclischen Methylenverbindungen 1a und 6 und der tricyclischen Isomere 5 und 7. Ein Vergleich der kinetischen Daten der Umlagerungen dieser Verbindungen mit einigen in der Literatur für ähnliche Systeme gewonnenen Werten sollte Angaben über den Einfluß der exo-Methylengruppierung sowohl auf die Größe der energetischen Absenkung der Aktivierungsparameter als auch auf die diskutierten mechanistischen Alternativen zulassen. Eine direkte Gegenüberstellung der in dieser Arbeit behandelten Systeme sollte interessante Aussagen z.B. über das Ausmaß der erhöhten Ringspannung in 1a und 5 und des daraus resultierenden unterschiedlichen Verhaltens in chemischer und thermischer Hinsicht versprechen.

2. Untersuchungen im 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en-System

2.1. Synthesen

Die beste Möglichkeit zum Einstieg in das 5-monosubstituierte Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-System¹⁴⁾ schien uns die Cycloaddition eines Ethens an 1,3-Cyclobutadien zu sein, das sich "in situ" aus dem nach der Methode von Pettit¹⁷⁾ über das cis-3,4-Dichlorcyclobuten¹⁸⁾ dargestellten Tricarbonylisenkomplex (8) durch Oxidation mit Cerammoniumnitrat generieren läßt. Nachdem Versuche, 1a direkt durch Cycloaddition von Allen an 1,3-Cyclobutadien darzustellen, gescheitert waren¹⁴⁾ - es wurden lediglich die Dimeren des Cyclobutadiens isoliert - gelang die Synthese über die in Schema 1 angedeutete Sequenz.

Schema 1



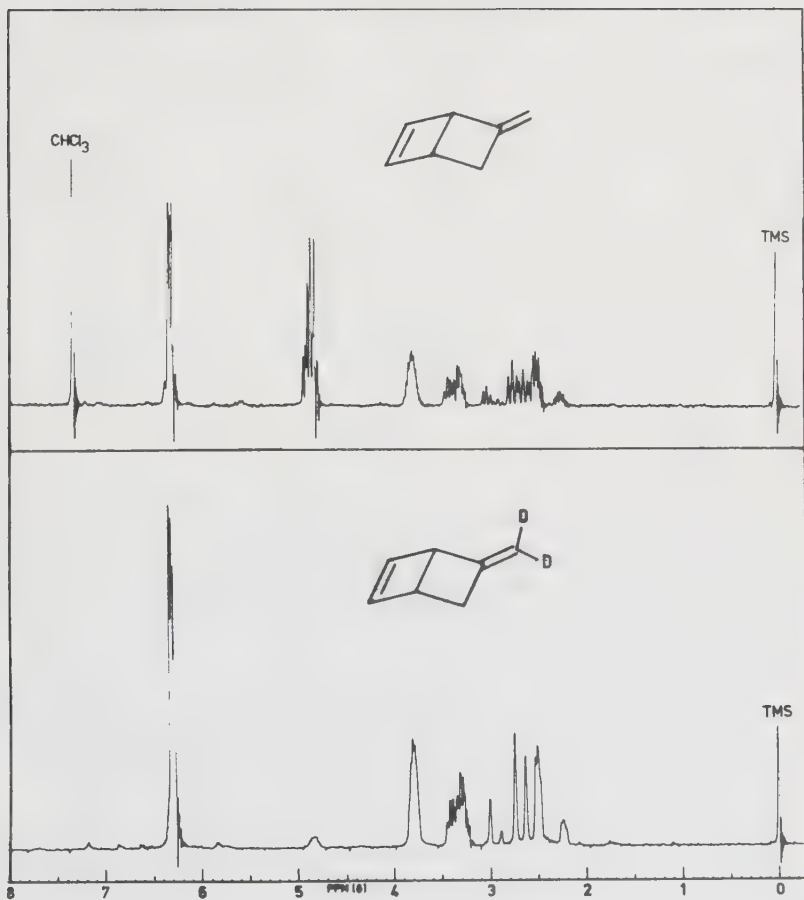
Optimierung der von Mc Donald und Davis¹⁹⁾ mit nur 3%iger Ausbeute beschriebenen Cycloaddition von Acrylsäuremethylester an oxidativ aus 8

erzeugtem Cyclobutadien führte unter unseren Bedingungen in 57%iger Ausbeute zum Ester 9. Als Nebenprodukte dieser Reaktion konnten wiederum die Dimeren des Cyclobutadiens, syn- und anti-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien²⁰), identifiziert werden. Reduktion mit LiAlH₄, Veresterung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und basische Eliminierung ergaben das 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a). Aus den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 9 - 11 läßt sich anhand der zu beobachtenden, relativ starken, diamagnetischen Verschiebung nur eines Protons (6n-H) infolge des Anisotropieeffekts der Cyclobutendoppelbindung die bevorzugte endo-Addition (endo/exo = 94/6) an Cyclobutadien nachweisen, die mit dem stereochemischen Verlauf kinetisch kontrollierter Diels-Alder-Reaktionen im Einklang steht.

Das Olefin 1a zeigt im IR-Spektrum neben den erwarteten Absorptionen der symmetrischen und asymmetrischen C-H-Valenzschwingungen ober- und unterhalb von 3000 cm⁻¹ die charakteristischen Banden der C=C-Schwingungen der exocyclischen Bindung bei 1668 cm⁻¹ und die der endocyclischen Gruppierung bei 1547 cm⁻¹, was übereinstimmt mit der Tatsache, daß die Frequenz einer C=C-Doppelbindung innerhalb eines Ringes mit kleiner werdender Ringgröße abnimmt²¹). Das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 1) untermauert die vorgeschlagene Struktur für 1a; auch das breitbandentkoppelte PFT-¹³C-NMR- sowie das "off-resonance"-Spektrum zeigen die erwarteten sieben Resonanzsignale bzw. Linienmultiplizitäten.

Die Struktur des bei der Umsetzung von 11 als basisches Isomerisierungsprodukt von 1a mit 10%igem Anteil auftretenden 2-Methyldewarbenzols 12¹⁴), einem bisher unbekannten Isomeren des Toluols, gründet sich auf spektrale Daten, unabhängige Synthesen (durch Oxidation von 8 mit Ce⁴⁺-Salzen in Gegenwart entweder von Propin oder Propargylalkohol mit anschließender Tosylierung und Reduktion zu 12), katalytische Hydrierung zu Methylcyclohexan und der unter thermischer Belastung zu beobachtenden Umlagerung zu ausschließlich Toluol. Eine exakte Gerade im ln c-t-Diagramm deutet auf eine intramolekulare, unkatalysierte Reaktion 1. Ordnung hin, woraus sich die Geschwindigkeitskonstante der in Lösung durchgeführten Thermolyse bei 61°C zu $k = 6,60 \pm 0,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmen läßt.

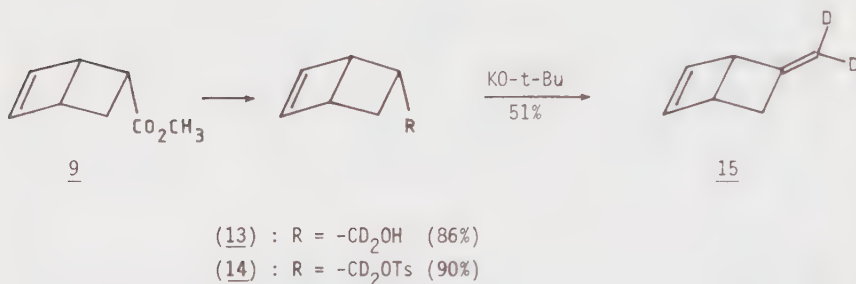
Abb. 1: ^1H -NMR-Spektren von 1a und 15



Zur Darstellung des in der Einleitung erwähnten und zur Unterscheidung einer möglichen Konkurrenz eines C^1C^4 - bzw. C^1C^6 -Bindungsbruchs in 1a benötigten, spezifisch C^7 -dideuterierten bicyclischen Olefins gingen wir vom Ester 9 aus, der mit LiAlD_4 zum deuterierten Alkohol 13 reduziert

wurde. Tosylierung und Eliminierung führten zum 7,7-($^2\text{H}_2$)-5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (15)¹⁴⁾ mit einem massenspektrometrisch und ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten D-Gehalt von 1,90 g-Atom-D/mol.

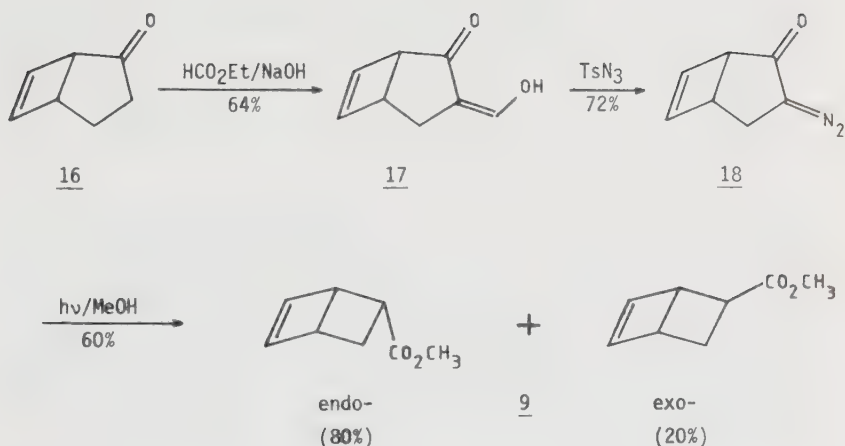
Schema 2



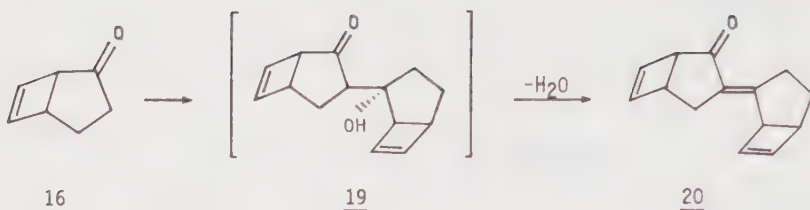
Abwesenheit des Multiplikts der beiden exo-Methylenprotonen bei $\delta = 4,82$ ppm, Vereinfachung der Multiplizität der C^6 -endo- und -exo-H-Absorption durch Wegfall der allylischen Kopplungen im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 1) sowie Absorption bei 2300 und 2210 cm^{-1} im IR-Spektrum bewiesen die spezifische Markierung in 15.

Ein Nachteil der in Schema 1 skizzierten Synthese von 9 ist die Verwendung größerer Mengen des wertvollen Cyclooctatetraens für die Synthese des Komplexes 8. Die Suche nach einer günstigeren Einstiegsmöglichkeit in das 5-monosubstituierte Bicyclo[2.2.0]hexensystem führte zur Ausarbeitung eines alternativen Zugangs zum Ester 9. Der entscheidende Schritt sollte die bei vielen Synthesen²²⁾, vor allem zur Darstellung von gespannten polycyclischen Verbindungen²³⁾, angewandte, photolytisch induzierte Ringverengung eines Diazoketons sein. Ausgehend von Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (16) (s. Abschn. 3.1) ergab die Formylierung mit Ameisensäuremethylester und Natriumhydrid 3-Formylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (17), das durch Diazogruppenübertragung mit p-Toluolsulfonsäureazid²⁴⁾ über 3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (18) und dessen Photolyse in Methanol mit 60%iger Ausbeute zum Ester 9 mit einem endo/exo-Verhältnis von 80 : 20 führte (Schema 3).

Schema 3



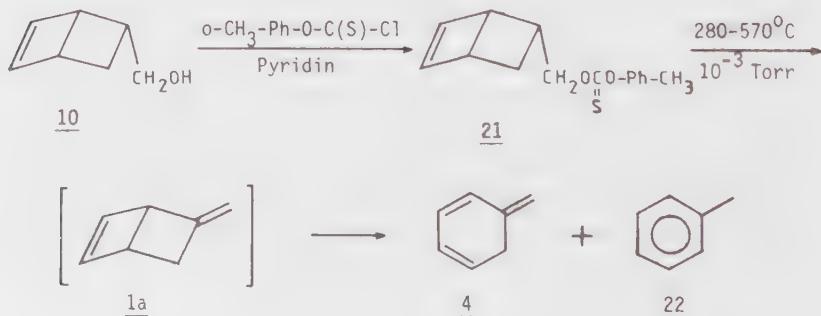
Die isolierten Verbindungen 17 und 18 lieferten mit den vorgeschlagenen Strukturen übereinstimmende spektrale und analytische Daten. Das ^1H -NMR-Spektrum von 17 mit Resonanzsignalen je eines Protons bei $\delta = 7,45$ ppm ($\text{C}^8\text{-H}$) und $\delta = 9,21$ ppm ($-\text{OH}$) und das IR-Spektrum mit einer breiten, auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung hindeutende Bande im Bereich $3300 - 2200\text{ cm}^{-1}$ sowie eine infolge der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungskonjugation zu kleineren Wellenzahlen verschobene $\text{C}=\text{O}$ -Absorption bei 1685 cm^{-1} dokumentieren das ausschließliche Vorliegen des Enolautomeren von 17. Variation der experimentellen Bedingungen der Reaktion 16 $\rightarrow$ 17 verdeutlicht die Empfindlichkeit der Ausbeute an 17 gegenüber der Höhe des Überschusses an Ethylformiat. Senkt man diesen vom 16-fachen auf das 1,6-fache, so nimmt die Ausbeute an 17 von 64% auf 10% ab, und man isoliert zu ca. 60% das durch Aldolkondensation und anschließende Dehydratisierung entstandene dimere Keton 20. Die Struktur eines konjugierten Ketons mit Cyclobuteneinheiten wird durch das IR- und ^1H -NMR-Spektrum gestützt. Von den vier denkbaren Isomeren ist 20 stellvertretend angeführt. Hinweise auf ein Isomerengemisch bestehen nicht.



Ein weiterer Nachteil bei der Darstellung von 1a ist das bei der basischen Eliminierung von 11 zu 10% anfallende Methyldearbenzol 12, das neben Ausbeuteverlusten erhebliche PGC-Trennschwierigkeiten verursachte. Unabhängige Versuche zeigten, daß es sich bei dem Verhältnis 1a/12 = 9/1 um das sich unter den Reaktionsbedingungen (KO-t-Bu/DMSO) einstellende Isomerengleichgewicht handelt¹⁴⁾. Dies läßt vermuten, daß nur die Vermeidung eines basischen Mediums die Umgehung von 12 ermöglicht.

Auf der Suche nach einer thermischen Darstellung von 1a und angeregt durch neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Olefinsynthese durch Thioncarbonatpyrolyse²⁵⁾ wurde daraufhin der Alkohol 10 mit 2-Methylphenylkohlsäurechlorid²⁶⁾ zum Thioncarbonat 21 umgesetzt. Trotz des mit der Spaltung des Thioesters verbundenen Energiegewinns infolge der Umwandlung der Anordnung -O-C=S in das System O=C-S- gelang es nicht, das Olefin 1a durch Strömungspyrolysen bei tiefem Druck abzufangen. Stattdessen wurden nur 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (4) und Toluol (22) als Folgeprodukte identifiziert (Schema 4).

Schema 4



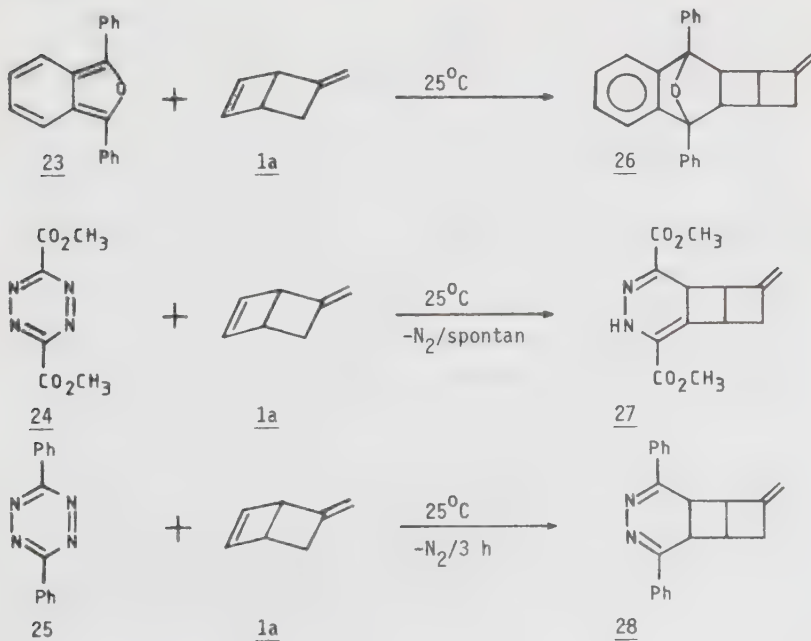
2.2. Chemische Charakterisierungen

Ziel der chemischen Charakterisierung von 1a war einerseits die Manifestierung der vorgeschlagenen Struktur sowie andererseits der Gewinn von Erkenntnissen über die unterschiedliche Reaktivität der endo- und exo-cyclischen Doppelbindung. Die Darstellung stabiler Abfangprodukte mit Hilfe geeigneter enophiler Reagentien und die Identifizierung verschiedener Hydrierprodukte sollten dazu die Möglichkeit bieten.

2.2.1 Cycloadditionsprodukte von 1a

In der Literatur häufig bewährte Verbindungen zur Addition an reaktive Dienophileinheiten sind das 1,3-Diphenylisobenzofuran (23)²⁷⁾, das 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (24)²⁸⁾ und das 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (25)^{28a,29)}. Umsetzung dieser Heterocyclen mit 1a führt in allen drei Fällen zu kristallinen Cyclobutenmonoaddukten 26 - 28.

Schema 5



Bei Verbindung 26 deuten Resonanz zweier Protonen bei $\delta = 4,85$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum und starke Absorption bei 1660 cm^{-1} im IR-Spektrum auf den Erhalt der exo-Methylen Doppelbindung hin. Stereochemische Aspekte dieser Diels-Alder-Reaktion wurden nicht näher untersucht.

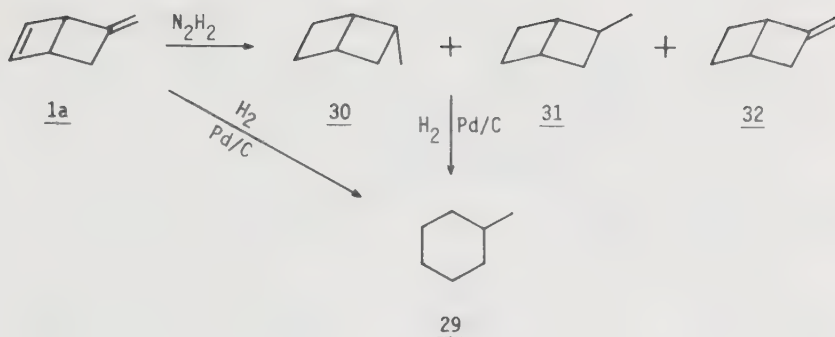
Die Dihydropyridazine 27 und 28 weisen durch ihre hochaufgelösten Massenspektren sowie ^1H -NMR-Spektren auf das Vorliegen von Monoaddukten hin. 1a lagert sich zunächst an die Diene 24 und 25 unter Bildung eines 1:1-Primäraddukts an, das in einer Cycloreversion ein Molekül Stickstoff verliert. Spektroskopische Untersuchungen demonstrieren auch hier die ausschließliche Verwendung der energiereicheren Cyclobutendoppelbindung von 1a als dienophilem Partner. Bezüglich der Konstitution zeigen Dihydropyridazine in Abhängigkeit vom Adduktolefin oftmals unterschiedliches Verhalten^{28a,d}). Im Fall von 27 und 28 weisen das IR- und ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls auf ein Isomerengemisch infolge von Wasserstoffwanderungen hin, wobei für 27 die 1,4- und für 28 die 4,5-Dihydropyridazinstruktur jeweils vorzuherrschen scheint.

2.2.2. Hydrierungen und Hydrierwärmen von C_7 -Kohlenwasserstoffen mit Bicyclo[2.2.0]hexan-Strukturelement

Verfolgt man die Arbeiten anderer Autoren bezüglich der Hydrierung gespannter Bi- und Tricyclen, so stellt man unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen fest. So finden van Tamelen und Carty³⁰⁾ bei der katalytischen Hydrierung des Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diens unter Öffnung der zentralen Bindung Cyclohexan, während im Gegensatz dazu die Reduktion mit Diimin zu Produkten unter Erhalt des Molekülgerüsts verläuft, wie z.B. Bauld³¹⁾, Christl³²⁾ oder van Tamelen³³⁾ zeigten. Die sich daraus ergebenden Erwartungen für das System 1a stehen mit den Resultaten unserer Untersuchungen im Einklang (Schema 6).

Bei Raumtemperatur und Normaldruck erfolgt die Hydrierung von 1a an 10% Pd/C unter Öffnung des Bicyclus' zu Methylcyclohexan (29), wohingegen Reduktion mit Diimin, "in situ" generiert durch Umsetzung von Kaliumazodicarboxylat mit Essigsäure, die Methyl- und Methylenbicyclo[2.2.0]-hexane 30 - 32 ergibt, die ihrerseits unter katalytischen Hydrierbedingungen in 29 übergehen.

Schema 6

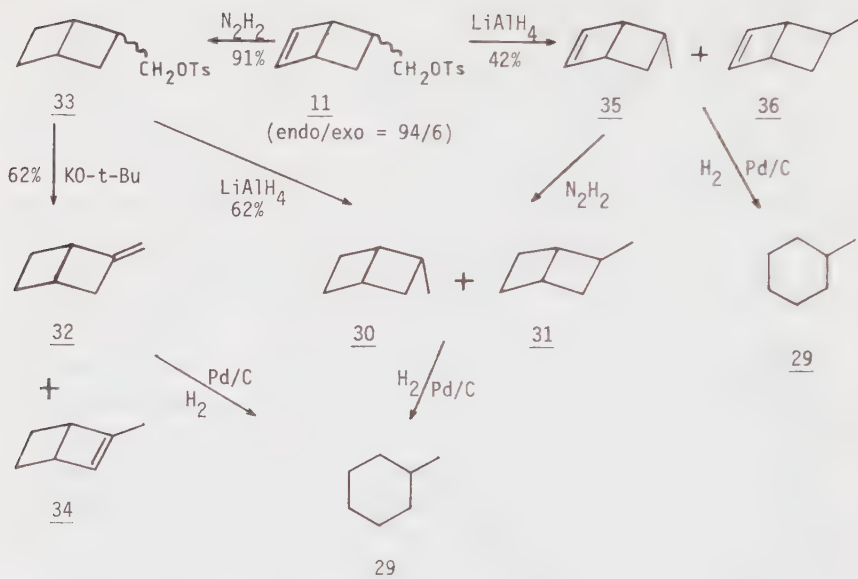


Das Verhältnis von 30 zu 31 (ca. 2,6:1) ist Ausdruck des bevorzugten exo-seitigen Wasserstoffangriffs an 1a bzw. 32. Durch Verringerung des Diiminüberschusses gelang es, den Anteil an 32 im Produktgemisch auf über 90% zu steigern, was in recht eindrucksvoller Weise die Annahme unterstreicht, daß auch bezüglich der Hydrierung unter milden Bedingungen die gespannte Cyclobutendoppelbindung erheblich reaktiver als die Exomethyleneneinheit ist. Bestätigung findet diese Erkenntnis durch die völlige Abwesenheit der Verbindungen 35 und 36 (Schema 7) unter den Produkten der Diiminreduktion.

Die Identifizierung von 30, 31 und 32 erfolgte durch gaschromatographischen Retentionszeitenvergleich auf mehreren Säulen unterschiedlicher Polarität mit authentischem Material, das gemäß der in Schema 7 skizzierten Synthesen leicht zugänglich war. Ausgehend vom Tosylat 11 gelangt man durch Umsatz mit LiAlH_4 zu 35 und 36. Anschließende Diiminreduktion führt zu den Bicyclen 30 und 31, die alternativ nach Hydrierung der Doppelbindung in 11 mit N_2H_2 zum gesättigten Tosylat 33 und nachfolgender LiAlH_4 -Reduktion zugänglich sind. 32 wurde in guter Ausbeute durch Eliminierung von 33 mit Kalium-tert.-butylat hergestellt, wobei zusätzlich, in Analogie zum Gleichgewicht $\text{1a} \rightleftharpoons \text{12}$, ein basisches Isomerisierungsprodukt, 2-Methylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (34) isoliert wurde. Der erhöhte Gleichgewichtsanteil von 34 ($\text{32/34} \sim 1,8:1$) kann als Folge

der verminderten Ringspannung in 32 gegenüber 1a angesehen werden.

Schema 7



Die Strukturen der Kohlenwasserstoffe 30, 31, 32, 34, 35 und 36 sind durch ihre Elementaranalysen und Spektren eindeutig belegt. Alle drei Paare von Kohlenwasserstoffen werden mit Pd/C zu Methylcyclohexan hydriert.

Das Interesse an thermodynamischen Daten substituierter Bicyclo[2.2.0]-Kohlenwasserstoffe veranlaßten uns, die Hydrierwärmen³⁴⁾ von 1a, 30, 32, 34 und 35 zu bestimmen. Mit Hilfe der bekannten Bildungsenthalpie des Methylcyclohexans ($\Delta H_{\text{f},298}^0 = -36,99 \text{ kcal/mol}$ ³⁵⁾) lassen sich daraus die Standardbildungsenthalpien berechnen, deren Differenz zu spannungsfreien Bildungsenthalpien (mit Inkrementmethoden zu berechnen³⁶⁾) die Höhe der Spannungsenergien in Bicyclohexenen und -hexanen zugänglich machen sollte. In Tabelle 1 sind, neben einigen zum Vergleich herangezogenen Werten aus der Literatur, die von Roth und Lennartz³⁷⁾ mit Hilfe

einer kalorimetrischen Bestimmungsmethode in Cyclohexan (CH) ermittelten Hydrierwärmen zusammengefaßt.

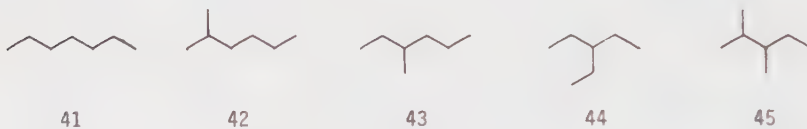
Tabelle 1: Hydrierwärmen von 1a, 30, 32, 34 und 35

Edukt	Produkt	T [°C], Lös.-mit.	$\Delta H_{298}^{\text{Hydr.}}$ [kcal/mol]	Lit.
<u>1a</u> 		25, CH	-(125 - 130) ^{a)}	diese Arb.
<u>35</u> 		25, CH	- 92,9	"
<u>37</u> 		25, CH	- 91,9	38
<u>30</u> 		25, CH	- 59,4	diese Arb.
<u>38</u> 		25, CH	- 59,3	38
<u>32</u> 		25, CH	-(90,2) ^{a)}	diese Arb.
<u>34</u> 		25, CH	-(89,6) ^{a)}	"
<u>39</u> 		25, HOAc	- 29,4 ^{b)}	39
<u>40</u> 		25, HOAc	- 28,5 ^{b)}	39

a) unsicher, s. Text

b) Lösungswärmen nicht berücksichtigt

Allerdings verliefen die Hydrierungen nur für 30 und 35 chemisch einheitlich, d.h. 29 wird praktisch als ausschließliches Produkt gebildet. Dagegen traten bei 1a (15,2%), 32 (20,8%) und 34 (5,1%) jeweils vier Nebenprodukte auf, von denen das größte, identisch für 1a und 32, immerhin 11,5% bzw. 15,2% erreicht. Von den theoretisch möglichen, durch sukzessive Hydrierung der beiden Cyclobutaneinheiten entstehenden, fünf offenkettigen Kohlenwasserstoffen 41 - 45 wurde lediglich n-Heptan mit einer maximalen Beteiligung von ca. 0,6% für 1a nachgewiesen.



Die Anwesenheit der verzweigten Kohlenwasserstoffe 42 - 44 konnte durch Vergleich mit authentischem Material mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. Infolge der Tatsache, daß bei einer Hydrierung die höchstsubstituierte C-C-Einfachbindung bevorzugt in Konkurrenz mit einem zentralen C¹C⁴-Bindungsbruch treten sollte, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 42 - 45 aber noch geringer als für 41. Somit vermuten wir, daß es sich bei den Nebenprodukten um einige der neun denkbaren Alkylcyclobutane handelt, die nach Verlust der Bicyclohexanringspannung relativ stabil gegenüber weiterer Hydrierung sein sollten. Daneben muß man katalytische Isomerisierungen der Ausgangssubstanzen^{*)} in Betracht ziehen, die Anlaß zu unerwarteten Produkten geben könnten.

Somit sind die in Tabelle 1 angegebenen Werte für 1a, 32 und 34 mit Vorsicht zu betrachten, da die bisher nicht bekannten Nebenprodukte mit Sicherheit eine Korrektur der gemessenen Hydrierwärmen notwendig machen.

^{*)} Kontrollversuche zeigten die unterschiedliche Empfindlichkeit der betrachteten Bicyclo[2.2.0]-Systeme. Während z.B. 35 mit AgBF₄ nur geringfügige Umlagerungstendenz aufwies, isomerisierte 1a in der gleichen Zeit unter hohen Polymerisationsverlusten zu 5-Methylcyclohexa-1,3-dien.

Besonders die Hydrierwärme für 1a ergab in unabhängigen Versuchen voneinander abweichende Resultate, so daß es nur gerechtfertigt erscheint, einen Bereich von 125 - 130 kcal/mol anzugeben.

Trotz aller Vorbehalte ist aber der für 32 ermittelte höhere Wert gegenüber 34 tendenziell richtig, wie ein Vergleich mit 39 und 40 verdeutlicht. Berücksichtigt man für den Wechsel einer disubstituierten (32) zu einer trisubstituierten (34) Doppelbindung ca. 1,5 kcal/mol⁴⁰⁾, so resultiert aus der gemessenen leicht negativen Isomerisierungswärme (- 0,6 kcal/mol) ein schwach positiver Wert (+ 0,9 kcal/mol) für den Prozeß 32 → 34, was die Tatsache bestätigt, daß in einem viergliedrigen Ring, im Gegensatz zum Fünf- oder Sechsringsystem^{41a)}, die exocyclische C=C-Doppelbindung energetisch günstiger ist als die endocyclische. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch die basische Äquilibrierung entsprechender Kohlenwasserstoffe unterstrichen^{41b)}.

Die für 30 und 35 angegebenen Hydrierwärmen sind dagegen als recht zuverlässig anzusehen. Ein Vergleich mit den unsubstituierten Systemen 37 und 38 zeigt einen nur geringen Einfluß der zusätzlichen Methylgruppe.

Aufgrund der geschilderten Einschränkungen ist es sinnvoll, zur Abschätzung der Standardbildungsenthalpien nur die Werte für 30 und 35 heranzuziehen. Dies ist in Tabelle 2 geschehen, in der den experimentellen Werten die durch Inkrementaddition nach Benson³⁶⁾ ermittelten Daten gegenübergestellt sind. Die jeweilige Differenz ist Ausdruck für die den Systemen zukommende Spannungsenergie.

Ein Vergleich von 35 und 30 mit 37 und 38 läßt den oben schon erwähnten geringen Einfluß der endo-ständigen Methylgruppe erkennen. Daneben stellt Tabelle 2 eine Bestätigung der allgemeinen Beobachtung⁴²⁾ dar, daß die Spannungsenergien in Bicyclo[m.n.0]-Systemen, außer im Bicyclo[1.1.0]butan, nur geringfügig größer sind als die Summe der Spannungsenergien der monocyclischen Teilstrukturen. Im Fall von 35 ergibt sich aus der Verknüpfung zweier Vierringe eine zusätzliche Spannung von 2,0 kcal/mol.

Tabelle 2: Bildungsenthalpien von 30 und 35

Verbind.	$\Delta H_{298}^{\text{Hydr.}}$ [kcal/mol]	$\Delta H_{f,298}^{\text{O}}(\text{exp})$ [kcal/mol]	$\Delta H_{f,298}^{\text{O}}(\text{sp.fr.})$ [kcal/mol]	$\Delta \Delta H_f^{\text{O}}$ [kcal/mol]	Lit.
 <u>35</u>	- 92,9	55,9	- 3,7 ^{a)}	59,6	diese Arb.
 <u>30</u>	- 59,4	22,4	- 30,7 ^{a)}	53,1	"
 <u>37</u>	- 91,9	62,5 ^{b)}	3,5 ^{a)}	59,0	38
 <u>38</u>	- 59,3	29,9 ^{b)}	- 23,5 ^{a)}	53,4	38
	-	37,5	6,9	30,6	42
	-	6,4	- 20,5	26,9	42
	-	- 0,6	- 27,6	27,0	42

a) spannungsfrei (sp.fr.) nach Benson³⁶⁾

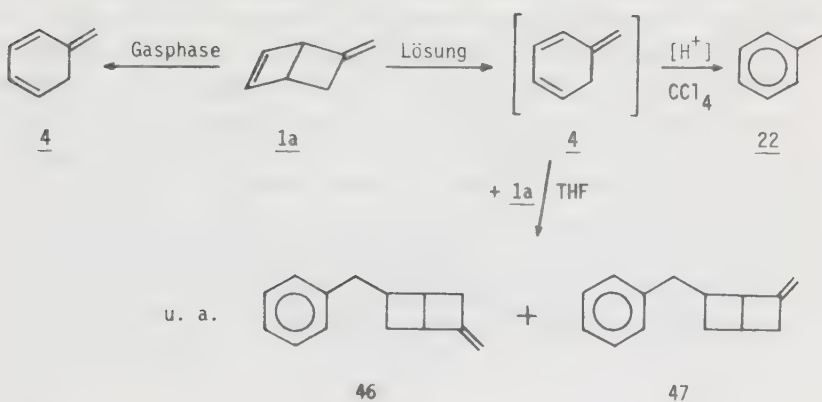
b) $\Delta H_{f,298}^{\text{O}}(\text{Cyclohexan}) = - 29,4 \text{ kcal/mol}$ ³⁵⁾

2.3 Thermolysen

In orientierenden Vorversuchen für die nachfolgenden kinetischen Messungen ergab die Thermolyse des 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-ens (1a) sowohl unter Strömungsbedingungen in der Gasphase bei Temperaturen von

110⁰-200⁰C als auch in Lösung bei ca. 60⁰C primär ausschließlich 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (4). Während im Strömungsreaktor unter Verwendung eines inneren Standards gezeigt werden konnte, daß bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen das Verhältnis von Standard zur Summe von Ausgangsmaterial und Umlagerungsprodukt innerhalb der Analysengenauigkeit konstant war, traten in Lösung Substanzverluste durch Nebenreaktionen auf.

Schema 8



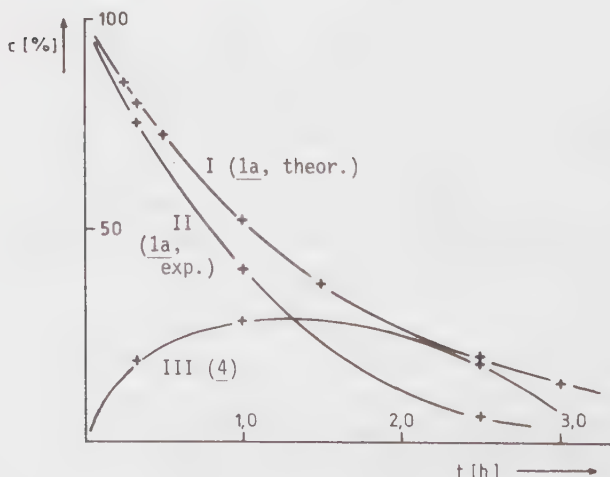
So führte eine ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgte thermische Umlagerung von 1a in CCl₄ mit CH₂Cl₂ als innerem Standard bei 59,5⁰C quantitativ zu Toluol (22), das aus dem intermediär gebildeten Cyclohexadien infolge der Verwendung von Chlorkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel säurekatalysiert entstand. In THF-d₈ als Lösungsmittel ließen sich solche katalytischen Effekte weitgehend vermeiden, so daß anhand der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum die Ringöffnung von 1a zu 4 verfolgt werden konnte.

Allerdings deutete ein mit fortschreitender Zeit intensiver werdendes Signal im aromatischen Bereich, das nicht vom Toluol stammte, auf weitere Produkte hin. Zunehmendes Verschwinden des Signals der Cyclobutenprotonen von 1a bei gleichbleibender Intensität des Signals der vier endo-

cyclischen Protonen von 4 ließ auf eine Folgereaktion von 1a mit 4 schließen. Genaue spektroskopische Auswertung und massenspektrometrische Identifizierung wies die gaschromatographisch nachweisbaren 12 Produkte als im Sinne einer formalen En-Reaktion⁴³⁾ entstandene Dimere $C_{14}H_{16}$ aus. Da nicht alle Produkte aufgrund von Trennschwierigkeiten und zu geringer Konzentrationen aufgeklärt werden konnten, ist eine parallel mit der En-Reaktion in untergeordnetem Maße erfolgende intermolekulare Diels-Alder-Addition - ebenfalls zu $C_{14}H_{16}$ -Dimeren - innerhalb der Analysengenauigkeit der 1H -NMR-Methode nicht vollständig auszuschließen. HPLC-Abtrennung der beiden zu fast gleichen Anteilen gebildeten Hauptprodukte (je 24%) sowie Abwesenheit von Protonensignalen im endocyclischen Olefinbereich des 1H -NMR-Spektrums erlauben die in Schema 8 getroffene Zuordnung, daß es sich bei den beiden bevorzugt gebildeten Verbindungen um 46 und 47 handelt. Hier bestätigt sich nochmals der schon in Kap. 2.2 konstatierte Befund der erhöhten Reaktivität der gespannten Cyclobutendoppelbindung gegenüber der exocyclischen C=C-Gruppierung.

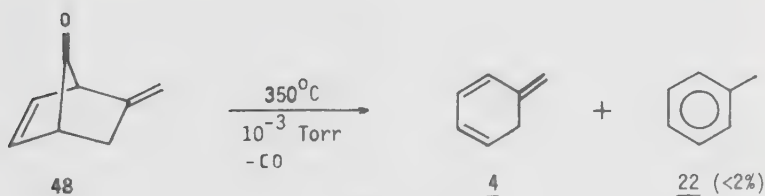
Den Einfluß der parallel zur Ringöffnung von 1a stattfindenden Dimerisierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Abb. 2, in der Kurve I

Abb. 2: Thermolyse von 1a in $THF-d_8$ bei $59,5^\circ C$



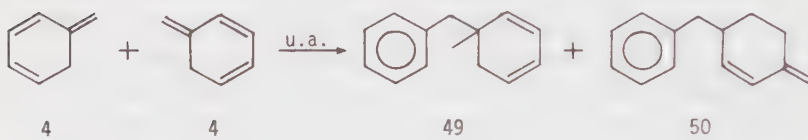
den theoretischen, aus der Arrhenius-Gleichung von 1a (s. S. 26) abgeleiteten, Reaktionsverlauf darstellt. Der durch Kurve II charakterisierte zeitliche Konzentrationsverlauf entspricht der deutlich schnelleren Abnahme von 1a bei gleichzeitiger En-Reaktion mit 4, dessen Konzentration (III) natürlich nach Überschreiten eines Maximums ebenfalls abnimmt.

Die Tatsache, daß von den nachgewiesenen 12 $C_{14}H_{16}$ -Kohlenwasserstoffen nur acht formale En-Produkte durch Reaktion von 1a mit 4 denkbar sind, legt es nahe, für die Bildung weiterer Produkte einen En-Prozeß von 4 mit sich selbst verantwortlich zu machen. Die Überprüfung dieser Hypothese sowie die in der Literatur divergierenden Meinungen⁴⁴⁾ über das thermische Verhalten von 4 veranlaßten uns, dieses für Vergleichszwecke auf unabhängigem Wege zu synthetisieren und sein Schicksal unter thermischer, unkatalysierter Belastung zu untersuchen. Dabei verzichteten wir auf die von Bailey und Baylouny⁴⁵⁾ angewandte Methode der Esterpyrolyse - es stellt sich ein ungünstiges Isomerenverhältnis 4:22 ein -, sondern entschieden uns für die kürzlich von Pryor^{15d)} vorgeschlagene Alternative der cheletropen Cycloreversion des 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ons (48)⁴⁶⁾, das durch [4+2]-Addition von Allen an 1,2,3,4-Tetrachloro-5,5-dimethoxycyclopentadien und anschließender Reduktion und Hydrolyse zugänglich ist.



Vakuumpyrolyse im Strömungsreaktor bei 350°C führte ohne Dimerisations- oder Polymerisationsverluste zu 4 mit einer geringer als 2%igen Verunreinigung an Toluol. Eine Thermolyse in Lösung (THF- d_8) bei $59,9^{\circ}\text{C}$ unter Ausschluß von Luftsauerstoff - in Gegenwart von O_2 geht 4 Autoxidation über einen Radikalkettenmechanismus^{15c)} zu Benzylhydroperoxid^{13b)}, bzw. Benzaldehyd und Benzylalkohol als Folgeprodukte, ein - zeigte nach drei

Stunden einen fast vollständigen Umsatz von 4, wobei neben der unvermeidbaren Bildung von Toluol (ca. 20%) zu ca. 80% insgesamt acht Dimere, $C_{14}H_{16}$, gefunden wurden. Ein Vergleich mit dem aus 1a durch Dimerisation erhaltenen 12-Komponentengemisch ergab, daß in diesem alle acht hier nachgewiesenen Produkte enthalten waren. Dies unterstützt die Annahme, daß 4 einer verbotenen konzertierten Isomerisierung zu 22 durch En-Reaktion zu $C_{14}H_{16}$ -Dimeren auszuweichen in der Lage ist.

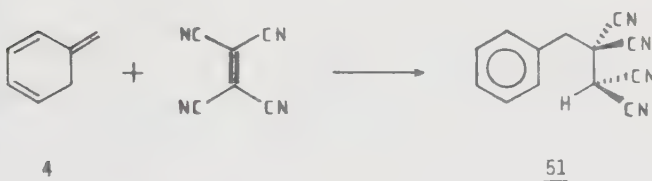


Auswertung der 1H -NMR-Spektren ergab, daß Verbindungen mit endocyclischer Dieneinheit bzw. exocyclischer Doppelbindung, für die 49 und 50 stellvertretend aufgeführt sind, jeweils rund 50% des Produktgemisches ausmachen. Allein die Existenz von 49 kann aufgrund seines charakteristischen Singuletts der quaternären Methylgruppe bei $\delta = 1,00$ ppm mit einem Anteil von 20 - 25 % als gesichert angesehen werden.

Eine grobe Abschätzung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs für die Abnahme von 4 steht im Einklang mit einer bimolekularen Reaktion 2. Ordnung. Die scheinbare Diskrepanz zwischen unseren Ergebnissen und denen von Graham, Green und Pryor^{15d}), deren thermische Umlagerungen von 4 in verschiedenen Lösungsmitteln im Temperaturbereich von 24^0-80^0C immer nur Toluol als Hauptprodukt auswiesen, findet ihre Erklärung in den stark voneinander abweichenden Anfangskonzentrationen. Während obige Dimerenbildung bei einer ca. 1,6-molaren Lösung zu beobachten ist, benutzen Pryor und Mitarbeiter, bedingt durch ihre UV-absorptionsspektroskopische Verfolgung der Thermolyse, $3 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} molare Lösungen, einen Konzentrationsbereich also, in dem die intermolekulare En-Reaktion gegenüber einer durch Verunreinigungen und Gefäßwand induzierten katalytischen Isomerisierung zu Toluol stark benachteiligt sein sollte.

Fazit der qualitativen Versuche zur Thermolyse von 1a war, daß eine kine-

tische Verfolgung der Ringöffnung in Lösung - exakte Gasphasenmessungen im Strömungssystem waren aufgrund fehlender apparativer Voraussetzungen nicht möglich - nur dann zu realisieren war, wenn es gelänge, die zur Bildung von Dimeren führende parallele En-Reaktion von 1a mit 4 zu unterdrücken. Dazu schien uns Tetracyanethylen (TCNE) das geeignete Reagenz, das auch bei tiefer Temperatur spontan mit 4 reagierte, und zwar nicht zu dem von Bailey und Baylouny⁴⁵⁾ vorgeschlagenen Diels-Alder-Addukt 7-Methylenbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril, sondern zum En-Addukt 3-Phenyl-1,1,2,2-tetracyanpropan (51).



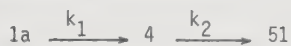
Der Strukturbeweis von 51 erfolgte nicht nur anhand seiner spektralen Daten, sondern auch durch Vergleich mit authentischem Material^{13b)}, das durch Hydrolyse des aus Benzylmagnesiumchlorid und TCNE hergestellten Alkylierungsprodukts gewonnen wurde.

In Gegenwart von TCNE ließen sich sämtliche Folgereaktionen bei der thermischen Ringöffnung von 1a quantitativ zugunsten von 51 vermeiden, wobei 1a, wie Kontrollversuche zeigten, nicht mit TCNE reagierte. Die Kinetik der Abnahme von 1a verfolgten wir bei einem 4-molaren Überschuß an TCNE im Temperaturbereich von 35⁰-60⁰C in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (THF-d₈, CD₃COCD₃, CD₃CN) ¹H-NMR-spektroskopisch durch Messung der Abnahme des Signals der exocyclischen Protonen in 1a gegenüber dem Signal des intern als Standard zugefügten Methylenchlorids. Abb. 3 zeigt als Beispiel die Thermolyse bei 35,0⁰C in THF-d₈ nach 0,0, 14,0 und 28,0 Stunden, wobei die drei scharfen Singulets bei δ = 3,63, 5,70 und 7,50 ppm deutlich die ausschließliche Bildung von 51 als einzigem Produkt erkennen lassen.

Abb. 3: ^1H -NMR-Spektren der Thermolyse von 1a in THF-d_8 bei $35,0^\circ\text{C}$



Daraus folgt, daß für die Reaktion



$k_2 \gg k_1$ und somit die Öffnung der zentralen C^1C^4 -Bindung in 1a geschwindigkeitsbestimmend ist. Sie gehorcht streng einem Zeitgesetz 1. Ordnung, was sich durch exakte Geraden im $\ln c$ -t-Diagramm ergibt. Tabelle 3 zeigt die mit Hilfe einer Regressionsanalyse nach der "least squares"-Methode berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die drei Lösungsmittel THF- d_8 , CD_3COCD_3 und CD_3CN .

Tabelle 3: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion 1a $\rightarrow$ 4

T [°C]	k $\times 10^5$ [s ⁻¹]		
	THF- d_8	CD_3COCD_3	CD_3CN
35,0	0,9034 $\pm$ 0,020	-	1,106 $\pm$ 0,016
40,0	1,732 $\pm$ 0,030	-	2,018 $\pm$ 0,037
45,0	3,323 $\pm$ 0,088	3,545 $\pm$ 0,103	3,921 $\pm$ 0,150
50,0	5,910 $\pm$ 0,126	-	6,904 $\pm$ 0,097
55,0	10,88 $\pm$ 0,107	-	12,89 $\pm$ 0,125
60,0	19,85 $\pm$ 0,340	21,78 $\pm$ 0,192	22,48 $\pm$ 0,471

Tabelle 4: $k_{rel.}$ für 1a $\rightarrow$ 4

T [°C]	$k_{CD_3COCD_3/THF-d_8}$	$k_{CD_3CN/THF-d_8}$	k_{CD_3CN/CD_3COCD_3}
35,0	-	1,22	-
40,0	-	1,17	-
45,0	1,07	1,18	1,11
50,0	-	1,17	-
55,0	-	1,18	-
60,0	1,10	1,13	1,03

Die relativen Geschwindigkeiten, die sich als Quotienten der Werte für die verschiedenen Lösungsmittel ergeben (Tabelle 4), sind nahezu konstant und deuten auf einen nur geringen Einfluß der unterschiedlichen Lösungsmittelpolarität hin. Verwendet man als empirischen Parameter für die Polarität eines Lösungsmittels die molaren Übergangsenergien solvatochromer Farbstoffe⁴⁷⁾, so verhält sich die Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten proportional zu den E_T -Werten⁴⁸⁾:

	CH ₃ CN	CH ₃ COCH ₃	THF
E_T [kcal/mol]	46,0	42,2	37,4
$k_{rel.}$	1,18	1,08	1,00

Weiterhin erwies sich die Geschwindigkeit der Abnahme von 1a und der Bildung von 5l innerhalb eines 2- bis 7-molaren Überschusses an TCNE als unabhängig von dessen Konzentration, was durch nachfolgende Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten in THF-d₈ bei T = 60,0°C und variierten Mengenverhältnissen an TCNE dokumentiert wird.

Tabelle 5: k-Werte in THF-d₈ bei 60,0°C

TCNE/ <u>1a</u>	$k \times 10^5$ [s ⁻¹]
2,0	20,03 ± 0,345
4,0	19,85 ± 0,340
7,0	19,97 ± 0,312

Aus der Temperaturabhängigkeit der k-Werte resultieren über eine "least squares"-Analyse nach der Beziehung $\ln k = \ln A - E_a/RT$ folgende Arrhenius-Gleichungen (Abb. 4 und 5):

$$\begin{aligned} \text{THF-d}_8: \lg k/s^{-1} &= 12,76 \pm 0,11 - (25,11 \pm 0,16 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10 \\ &= 12,76 \pm 0,11 - (105,07 \pm 0,67 \text{ kJ/mol})/RT \ln 10 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CD}_3\text{CN} : \lg k/s^{-1} &= 12,56 \pm 0,15 - (24,71 \pm 0,22 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10 \\ &= 12,56 \pm 0,15 - (103,36 \pm 0,90 \text{ kJ/mol})/RT \ln 10 \end{aligned}$$

Abb. 4: Arrhenius-Diagramm 1a $\rightarrow$ 4 in THF-d₈

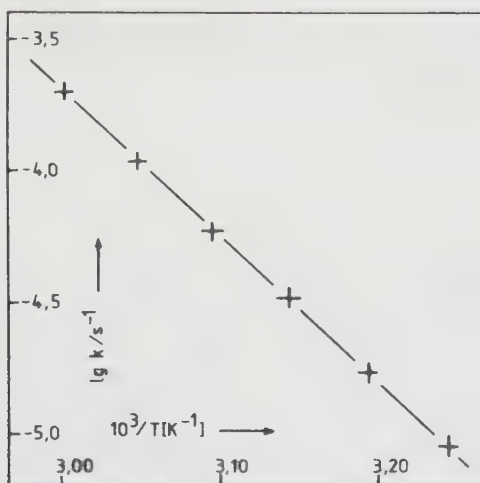
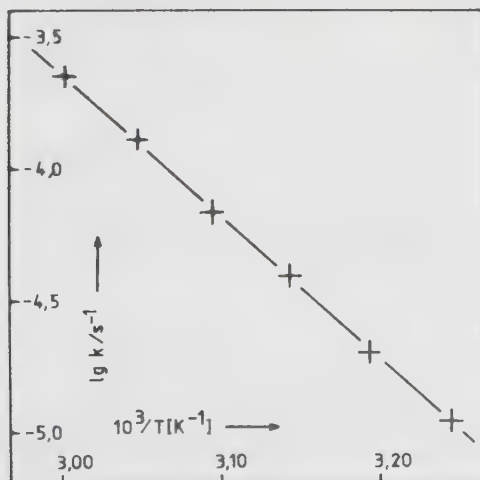


Abb. 5: Arrhenius-Diagramm 1a $\rightarrow$ 4 in CD₃CN



Nach der "Theorie des Übergangszustandes" ergeben sich daraus für die

$$\text{Aktivierungsenthalpie } \Delta H^\ddagger = E_a - RT_m,$$

$$\text{die Aktivierungsentropie } \Delta S^\ddagger = R \ln (A \cdot h / e \cdot k_B \cdot T_m)$$

$$\text{und die freie Aktivierungsenthalpie } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_m \cdot \Delta S^\ddagger$$

die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte.

Tabelle 6: Aktivierungsparameter für 1a → 4

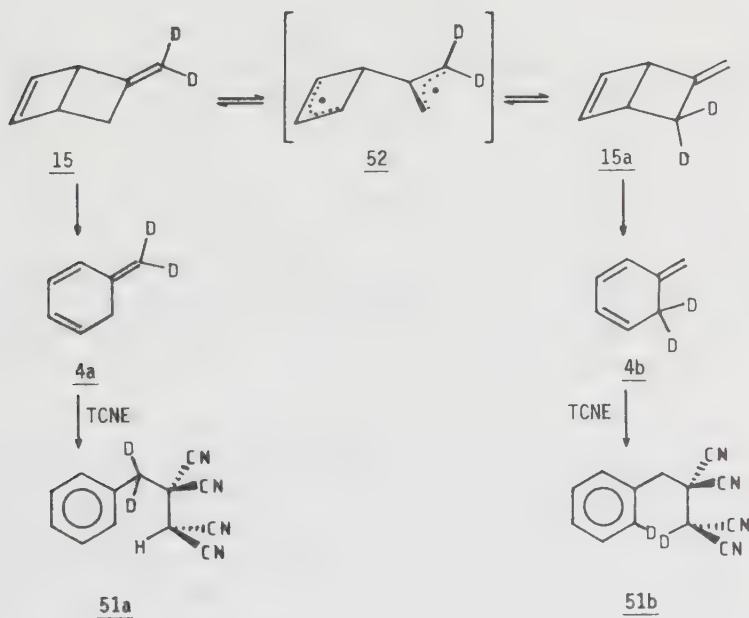
	THF-d ₈	CD ₃ CN
$\Delta H^\ddagger_{321,15}$	24,48 ± 0,16 kcal/mol 102,40 ± 0,67 kJ/mol	24,07 ± 0,22 kcal/mol 100,69 ± 0,90 kJ/mol
$\Delta S^\ddagger_{321,15}$	- 2,27 ± 0,50 cal/mol·K - 9,50 ± 2,09 J/mol·K	- 3,22 ± 0,67 cal/mol·K - 13,47 ± 2,80 J/mol·K
$\Delta G^\ddagger_{321,15}$	25,21 ± 0,32 kcal/mol 105,48 ± 1,34 kJ/mol	25,10 ± 0,44 kcal/mol 105,02 ± 1,84 kJ/mol

Zur Überprüfung der Frage, ob bei hohen Temperaturen die Öffnung der peripheren C¹C⁶-Bindung mit einem zentralen Bindungsbruch in 1a konkurrieren kann, untersuchten wir das Verhalten von 7,7-(²H₂)-5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (15). Gemäß Schema 9 sollte in einem solchen Fall neben der bevorzugten Bildung von 4a ein Teil von 15 über das Cyclobutenyl-Allyl-Diradikal 52 mit seinem in C⁶-Position dideutერიerten Isomeren 15a im Gleichgewicht stehen, was sich durch das ¹H-NMR-Spektrum des nicht umgesetzten Ausgangsprodukts oder des in Gegenwart von TCNE aus 4b gebildeten 51b feststellen ließe.

Die Thermolyse von 15 (1,90 ± 0,02 g-Atom D/mol) fand bei 140⁰C im Argonstrom mit einer Kontaktzeit von ca. 30 - 40 Sekunden statt und führte zu einem 91%igen Umsatz. Spektroskopische Untersuchung des reisolierten Startmaterials ergab einen Deuteriumgehalt von 1,88 ± 0,02 g-Atom-D/mol in der exo-Methylenposition, d.h. eine Verteilung der Markierung auf die Kohlenstoffatome 6 und 7 war innerhalb der Analysengenauigkeit nicht

eingetreten. Das mit TCNE abgefangene Ringöffnungsprodukt 4 zeigte durch das vollständige Fehlen des Singulets für die benzylicen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum die ausschließliche Bildung des En-Addukts 51a, womit eine Umverteilung der Deuteriummarkierung in 4 ebenfalls verneint werden kann.

Schema 9



Diese Befunde schließen eine mit der zentralen Bindungshomolyse erfolgreich konkurrierende Methylencyclobutan-Umlagerung aus.

2.4 Diskussion der Ergebnisse

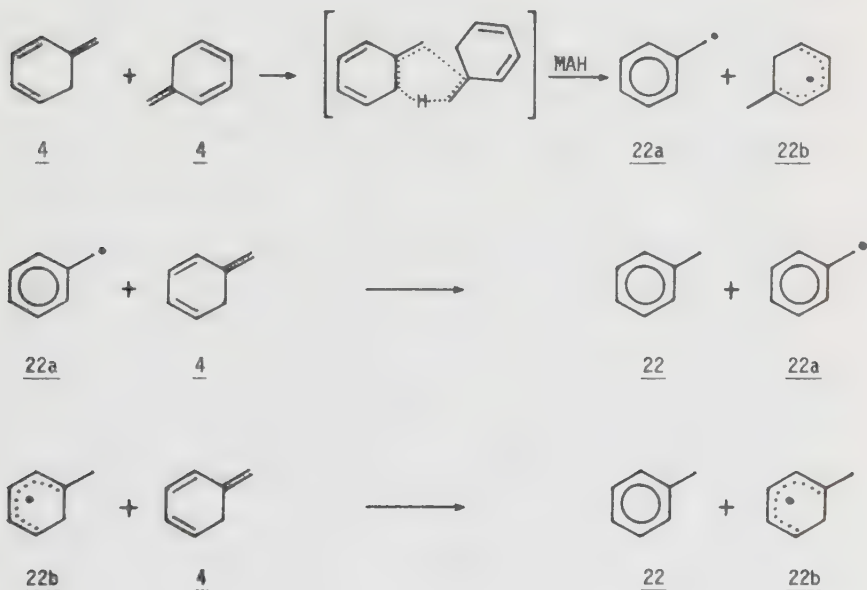
Einer Erörterung der energetischen und mechanistischen Aspekte der Thermolyse von 1a sei an dieser Stelle eine kurze Betrachtung des Verhaltens von 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (4) als dem primären Ringöffnungsprodukt und den damit in Zusammenhang stehenden $C_{14}H_{16}$ -Dimeren vorangestellt.

Es hat sich gezeigt, daß 4 trotz der für eine intermolekulare Diels-Alder-Cycloaddition sterisch günstigen cisoiden Dienstruktur in konzentrierter Lösung eine En-Reaktion mit 1a bzw. sich selbst bevorzugt. Daß dieses Resultat durchaus vernünftig ist, folgt aus einem Vergleich der Bildungsenthalpien von 4 ($\Delta H_{f,298}^0 = 39,8 \text{ kcal/mol}$, nach Benson³⁶) und Toluol ($\Delta H_{f,298}^0 = 11,95 \text{ kcal/mol}$ ³⁵). Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Spannungsenergie von 4 (ca. 2 kcal/mol) eine Stabilitätsdifferenz von ca. 30 kcal/mol, die für die Begünstigung der Reaktion unter Aromatisierung als verantwortlich anzusehen ist. Die häufig festgestellte Empfindlichkeit einer Cycloaddition gegenüber sterischen Effekten^{43,49}) scheint in unserem Fall, ebenfalls aufgrund der stark negativen Reaktionsenthalpie, keine Rolle zu spielen; denn die immerhin 12 $C_{14}H_{16}$ -Kohlenwasserstoffe sprechen gegen eine hohe Selektivität.

Für das mehr oder weniger stark auftretende Toluol bietet sich als einfachste Erklärung eine durch Glaswand oder Verunreinigungen sauer katalysierte Umlagerung aus 4 an, da eine thermische [1,3]- oder [1,7]-H-Ver-schiebung suprafacial verboten ist. In der Tat erweist sich 4 als thermisch außerordentlich stabil. Es überlebt in der statischen Gasphase Temperaturen von $360^\circ C$ ^{13b}). In Lösung ist die Möglichkeit eines Radikalkettenprozesses nicht außer acht zu lassen, wie ihn Pryor und Mitarbeiter^{15d}) zur mechanistischen Interpretation der Umsetzung von 4 mit Styrol zu 1,2- und 1,3-Diphenylpropan vorschlagen. Da bei Temperaturen um $60^\circ C$ eine thermisch induzierte unimolekulare Dissoziation der C^6H -Bindung in 4 nicht realisierbar sein sollte - Rissing^{13b}) schätzt hierfür eine Energie von ca. 54 kcal/mol ab - postulieren die Autoren einen direkt oder während der En-Reaktion unter Spaltung der sekundären CH-Bindung ablaufenden "molecule-assisted-homolysis"-(MAH)-Prozeß. Dieser für die Polymerisation des Styrols angenommene Mechanismus⁵⁰) beinhaltet, daß die Homolyse einer Bindung energetisch durch die gleichzeitige

Ausbildung einer neuen Bindung mit einem weiteren Molekül unterstützt wird. Für den hier betrachteten Fall würde ein im Verlauf der En-Reaktion zeitlich eher ablaufender Bruch der C⁶H-Bindung von 4 zu einem Benzyl- und einem Pentadienylradikal führen, was durch den beträchtlichen Energiegewinn der Aromatisierung durchaus denkbar ist (Schema 10).

Schema 10



Nach entsprechender Kettenfortpflanzung durch Reaktion von 22a und 22b mit 4 unter Bildung von Toluol kämen als Kettenabbruch Polymerisation bzw. Radikalrekombination von 22a und 22b zu den formalen En-Addukten in Frage. Ob ein derartiger Mechanismus bei der hier beobachteten Dimerenbildung eine Rolle spielt und inwieweit die von Pryor in Betracht gezogene Hypothese einer ionischen oder radikalischen Bildung von 22 aus 4 in sehr verdünnter Lösung vernünftig ist, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht entschieden werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Tabelle 7 zeigt, daß sich die kinetischen Parameter der Cyclodissoziation von 1a gut in eine Reihe von bisher untersuchten Ringöffnungen in Bicyclo[2.2.0]hexenen einordnen lassen.

Tabelle 7: Aktivierungsparameter bicyclischer Cyclobutenverbindungen

Edukt	Produkt	E_a [kcal/mol]	$1g A/s^{-1}$	Lit.
<u>53</u> 		32,7	13,1	51
<u>54</u> 		31,9 (Gasph.)	13,3	52
		33,0 (")	13,9	53
		31,7 (Lsg.)	13,6	54
<u>1a</u> 		25,1 (THF- d_8) 24,7 (CD_3CN)	12,8 12,6	diese Arb. "
<u>55</u> 		23,0 ($\Delta H^\ddagger$ /Lsg.)	- 5,0 ($\Delta S^\ddagger$)	55
<u>56</u> 	<u>60</u> 	[17,2 ($\Delta H^\ddagger$)] ^{a)}	-	56
<u>57</u> 		28,8	13,4	57
		30,5	14,2	58
<u>58</u> 		32,4	14,2	57
		32,6	14,0	58
<u>59</u> 		42	-	59

a) Dieser Wert ist mit Vorsicht zum Vergleich heranzuziehen, da die angegebenen Temperaturen und Geschwindigkeitskonstanten auf eine höhere Aktivierungsenergie hindeuten.

Stellt man das unsubstituierte Cyclobuten (53) dem Bicyclo[2.2.0]hex-2-en (54) gegenüber, so fällt die innerhalb der angegebenen Grenzen identische Aktivierungsenergie auf, obwohl man infolge der zusätzlichen Ringspannung von ca. 28 kcal/mol (s. S. 18) in 54 eine erhebliche Absenkung der Energie für die Ringöffnung dieses Systems erwarten sollte. Der Grund liegt im mechanistischen Wechsel. Während 53 gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln in einem orbitalsymmetriekontrollierten Prozeß durch erlaubte konrotatorische Öffnung zum 1,3-Butadien einen günstigen aromatischen Übergangszustand durchläuft, besteht diese Möglichkeit für 54, wie auch für alle übrigen Bicyclo[2.2.0]hexene, nicht, da es in einem solchen Fall zur Ausbildung eines sterisch unmöglichen cis-trans-Cyclohexa-1,3-diens käme. Der dadurch erzwungene disrotatorische Weg führt infolge der antibindenden Orbitalwechselwirkung zu einer Anhebung der Aktivierungsenergie, die offenbar durch die zusätzliche Ringspannung in 54 kompensiert wird.

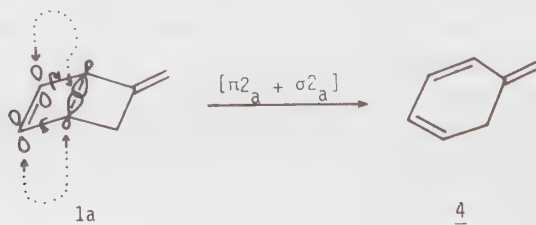
Von besonderem Interesse ist ein Vergleich von 54 mit 1a. Geht man von einem Mittelwert der in THF- d_8 und CD_3CN gemessenen Aktivierungsenergien von 24,9 kcal/mol für 1a aus und setzt diesen in Relation zu dem in Lösung bestimmten Wert von 54, so ergibt sich eine Differenz von 6,8 kcal/mol. Zieht man die von Rissing^{13b)} untersuchte und ebenfalls zu 4 führende Retro-Diels-Alder-Reaktion von 5-Methylenbicyclo[2.2.2]oct-2-en, die einen um 7,4 kcal/mol erniedrigten Wert gegenüber dem unsubstituierten System⁶⁰⁾ ergab, zum Vergleich heran, entspricht die hier gefundene Differenz der Aktivierungsenergien von 1a und 54 den Erwartungen. Verantwortlich für die energetische Absenkung ist zum einen die aus der Einführung eines zusätzlichen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs resultierende erhöhte Ringspannung, die zu einer relativen Anhebung des Grundzustandes von 1a gegenüber 54 führt, zum anderen die bei fortschreitendem C^1C^4 -Bindungsbruch partielle Orbitalüberlappung mit der exo-Methylen-doppelbindung. Legt man für den ersten Einfluß die Differenz der Spannungsenergien von Methylencyclobutan (28,8 kcal/mol⁴²⁾) und Cyclobutan (26,9 kcal/mol⁴²⁾) zugrunde, verbleiben für den Konjugationseffekt ca. 5 kcal/mol. Die um etwa eine Zehnerpotenz kleineren präexponentiellen Faktoren reflektieren ebenfalls den auf Resonanz beruhenden Substituenteneinfluß, d.h., man erwartet für 1a infolge der durch Orbitalüberlappung erniedrigten Flexibilität einen weniger "gelockerten" Übergangszustand als in 54.

Auffallend ist der geringe Unterschied von 1,9 kcal/mol in den Aktivierungsenergien von 1a und Dewarbenzol (55). Benutzt man zur Abschätzung des Einflusses der zusätzlichen sp^2 -Hybridisierung die dem Cyclobuten (30,6 kcal/mol⁴²) und dem Methylencyclobutan (28,8 kcal/mol⁴²) inhärenten Spannungen, so reicht die Differenz von 1,8 kcal/mol aus, um die voneinander abweichenden Aktivierungsparameter auf der Basis von Ringspannungseffekten befriedigend zu erklären. Dies impliziert eine in 1a und 55 vergleichbar ablaufende C^1C^4 -Bindungshomolyse unter Assistenz einer vinylständigen Doppelbindung. Bestätigung findet diese Annahme durch die in beiden Fällen leicht negative Aktivierungsentropie.

Die tricyclischen Octadiene 57 und 58 zeigen dagegen aufgrund einer nicht möglichen Resonanzstabilisierung wieder die "normalen" Werte des Grundkörpers 54, wobei die geringere Aktivierungsenergie in 57 wahrscheinlich einer Destabilisierung von 57 durch repulsive Wechselwirkung der π -Bindungen zuzuschreiben ist⁵⁸).

Für den Mechanismus der thermischen Umlagerung von 1a nach 4 sind sämtliche, einen polaren Zwischenzustand durchlaufenden, Möglichkeiten auszuschließen. Dies wird durch die äußerst geringe Beschleunigung der Reaktion ($k_{rel.} \sim 1,1 - 1,2$) bei Wechsel von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel belegt. Eine konrotatorische Öffnung mit anschließender 1,5-H-Verschiebung kommt wegen einer sterisch nicht möglichen cis-trans-Methylencyclohexadienstruktur nicht in Frage. Der alternative Reaktionsverlauf über ein Diradikal ist ebenfalls wenig wahrscheinlich, zumal der Einfluß des exo-Methylensubstituenten mit ca. 5 kcal/mol im Vergleich zu normalerweise beobachteten Allylstabilisierungsenergien von 12 - 13 kcal/mol⁶¹) zu gering ausfällt.

Plausibel und mit dem von Goldstein⁵³) für das unsubstituierte 54 durch Deuteriummarkierungen nachgewiesenen Mechanismus konform erscheint die Annahme eines disrotatorischen Prozesses:

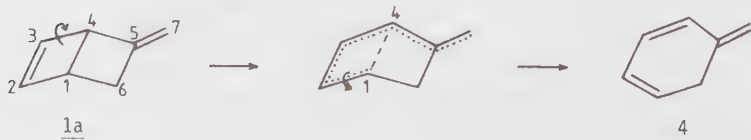


enthalpien verdeutlichen, daß die Energetik der Reaktion 1a → 4 für eine mögliche Chemolumineszenz ausreicht.

Im Fall von 1a ist zur spannungsfreien Enthalpie von 26,5 kcal/mol (nach Benson³⁶⁾) eine Spannungsenergie von 61,6 kcal/mol zu addieren. Diese berechnet sich aus 59,6 kcal/mol für das zum Vergleich herangezogene Methylbicyclo[2.2.0]hexen 35 (Tab. 2, S. 18), korrigiert um die Differenz der Spannungsenergien von Methylencyclobutan (29,0 kcal/mol⁴²⁾) und Methylcyclobutan (27,0 kcal/mol⁴²⁾). Zu den so abgeschätzten 88,1 kcal/mol für die Bildungsenthalpie von 1a gelangt man auch durch Addition der Bildungsenthalpie von Methylcyclohexan (-37,0 kcal/mol³⁵⁾) und der Hydrierwärme von 1a, wenn man für letztere einen Wert von -125 kcal/mol annimmt. Dies läßt vermuten, daß die Hydrierwärme von 1a an der unteren Grenze des in Tabelle 1 (S. 15) angegebenen Intervalls von 125 - 130 kcal/mol liegt. Der Bildungsenthalpiewert von 4 resultiert aus einem berechneten spannungsfreien Inkrement von 39,8 kcal/mol³⁶⁾ und einer abgeschätzten Spannungsenergie von ca. 1,0 kcal/mol. Die unbekannte Triplettanregungsenergie von 4 kann näherungsweise zu ca. 50 kcal/mol abgeschätzt werden, was dem Mittelwert der Triplettenergien von trans-1,3,5-Hexatrien ($E_T = 47,0$ kcal/mol^{62c)}) und 1,3-Cyclohexadien ($E_T = 52,4$ kcal/mol^{62c)}) entspricht.

Demnach ist die Beteiligung von Triplett-Zuständen a priori nicht auszuschließen, konnte allerdings aus experimentellen Gründen bisher noch nicht untersucht werden.

Eine alternative mechanistische Möglichkeit ist die Formulierung einer unsymmetrischen disrotatorischen Cycloreversion, wie sie von Bauld⁵⁶⁾ für die Ringöffnung von 5,6-Bismethylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (56 → 60) und von Dewar und Mitarbeitern^{57b)} für Dewarbenzol postuliert wurde. Dieser Hypothese folgend verliefte in 1a die Rotation von C⁴ in die C²C³-C⁵C⁶-Ebene zeitlich der C¹-Drehung voraus, womit eine energetische Absenkung verbunden sein sollte:



Diese sollte einerseits aus der teilweise vermiedenen antibindenden Wechselwirkung im Übergangszustand des verbotenen Prozesses, andererseits aus der auf der Reaktionskoordinate schon recht früh eintretenden konjugativen Stabilisierung durch Überlappen des C^4 -Orbitals mit der C^2C^3 - und der C^5C^7 -Doppelbindung resultieren.

Abschließend sei 1a noch eine kurze Betrachtung als möglichem Vorläufer des in der Einleitung erwähnten Diradikals 2a gewidmet.



2a ist formal durch einen Bindungsbruch der peripheren C^1C^6 -Bindung in 1a zugänglich. Eine mit der Cycloreversion zu 4 konkurrierende degenerierte Methylencyclobutan-Umlagerung in 1a wurde jedoch durch Thermolyse der spezifisch C^7 -dideuterierten Verbindung ausgeschlossen.

Verständlich wird dieses Ergebnis, wenn man die für den C^1C^6 -Bindungsbruch notwendige Energie abschätzt. Ohne an dieser Stelle auf die bis heute kontrovers geführte Diskussion⁶³⁾ über den mechanistischen Verlauf der thermischen Umlagerung des Methylencyclobutans einzugehen, ist für die Aktivierungsenergie eines solchen Prozesses ein Wert von 49,5 kcal/mol^{63a)} anzusetzen, der für 1a um einen Wert von 12-13 kcal/mol⁶¹⁾ für die Allylstabilisierung der $C^1C^2C^3$ -Einheit zu korrigieren ist. Stellt man diese somit zur Erreichung des Diradikals 2a abgeschätzte Energie von ca. 37 kcal/mol, die für die zusätzliche Ringspannung in 1a nur um ca. 2 kcal/mol abzusenken wäre, den für die C^1C^4 -Bindungsbruch gemessenen 25 kcal/mol gegenüber, so wird deutlich, daß ein C^1C^6 -Bindungsbruch trotz geometrisch günstiger Anordnung dieser Bindung bezüglich der endocyclischen Doppelbindung nicht mit dem zentralen Bindungsbruch konkurrieren kann.

Die Generierung eines Cyclobutenyl-Allyl-Diradikals 2a erfordert also, der Erwartung entsprechend, andere Vorstufen als das bicyclische Toluol-isomer 1a.

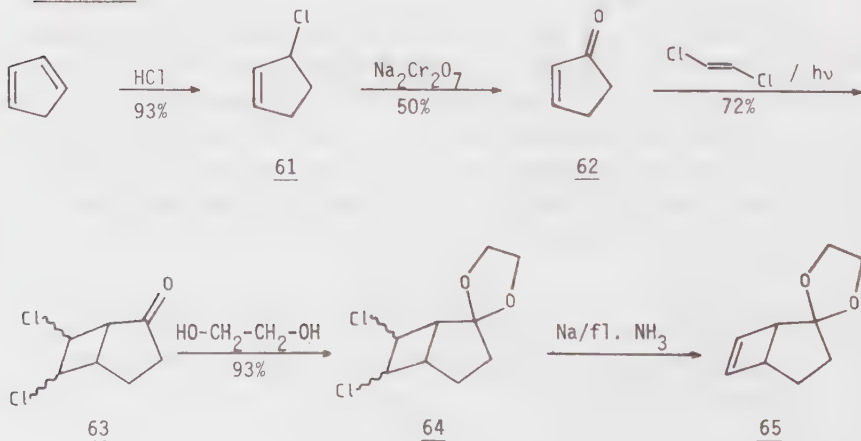
3. Untersuchungen im 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en-System

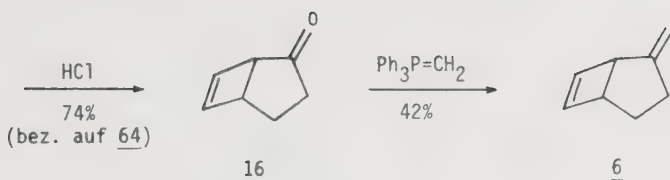
In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß das Interesse an einem tieferen Einblick in die Energiehyperfläche von C_7H_8 -Kohlenwasserstoffen sinnvollerweise auch die Untersuchung der strukturisomeren C_8H_{10} -Homologen einschließen sollte. Im folgenden Abschnitt wird zunächst das 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6) behandelt, bevor sich in Kapitel 4 und 5 die tricyclischen Methylenkohlenwasserstoffe mit Bicyclobutanstruktur 5 und 7 anschließen. Diese Unterteilung scheint vernünftig, wenn man bedenkt, daß 6 nicht nur im Vergleich mit seinem Bicyclobutanisomer 7 Beachtung verdient, sondern daß auch die Gegenüberstellung mit 1a aufschlußreiche Erkenntnisse zuläßt. Die Konsequenz einer Ringerweiterung um eine CH_2 -Einheit sollte sich sowohl auf das chemische als auch auf das thermische Verhalten eines cis-3,4-überbrückten Cyclobutens auswirken, was in der Tat seine Bestätigung in nachfolgenden Untersuchungen findet.

3.1 Synthesen

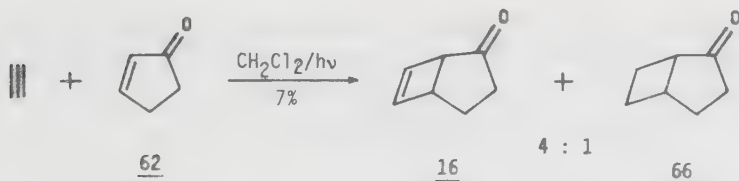
Zur Darstellung von 6 schien uns die geeignete Vorstufe das in der Literatur bekannte Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (16)⁶⁴⁾ zu sein, das über die in Schema 11 angegebene Sequenz erhalten wurde.

Schema 11





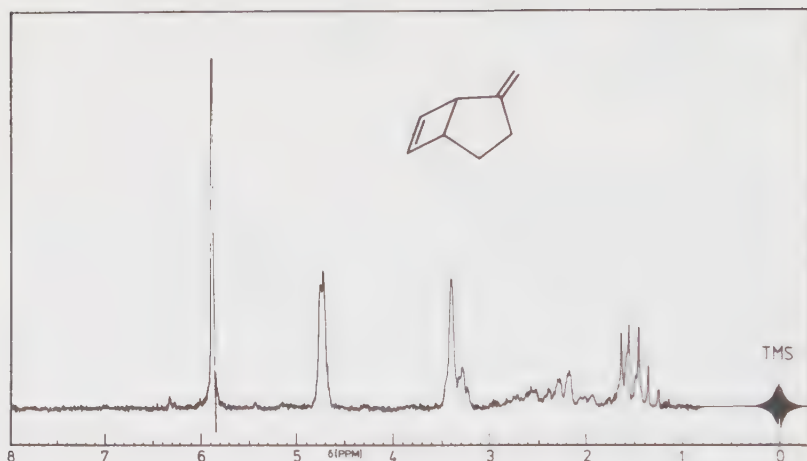
Ein alternativer Zugang zum Keton 16 ist die von Svensson^{64a)} beschriebene direkte photochemische Addition von Acetylen an 2-Cyclopentenon (62). Unsere experimentellen Erfahrungen hinsichtlich dieser Variante sprechen aber für den in Schema 11 skizzierten Weg über die Dichlorzwischenstufe 63. Der Nachteil der [2+2]-Addition von Acetylen ist zum einen der hohe Anteil an polymeren Produkten, der die Isolierung von 16 erschwert, zum anderen das Auftreten von Bicyclo[3,2,0]heptan-2-on (66) als Folgeprodukt, das die destillative Reinigung von 16 wesentlich erschwert.



Die Bildung von 66, das durch Vergleich seiner spektralen Daten mit Literaturangaben⁶⁵⁾ und durch unabhängige Hydrierung von 16 identifiziert wurde, kann man sich formal als Reduktion von 16 durch photolytisch aus dem Lösungsmittel (CH_2Cl_2) abgespaltenen Wasserstoff vorstellen.

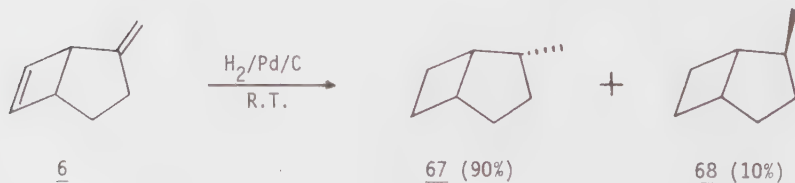
Reaktion von 16 mit Methylentriphenylphosphoran in DMSO (Schema 11) führte in 42%iger Ausbeute zum Kohlenwasserstoff 6. Das IR-Spektrum mit Absorptionen bei $1655 (\text{C}=\text{CH}_2)$ und $1560 (\text{C}=\text{C}) \text{ cm}^{-1}$ sowie das $^1\text{H-NMR}$ - (s. Abb. 7) und PFT- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigen durch ihre Resonanzenlagen und Signalmultiplizitäten eindeutig die vorgeschlagene Struktur.

Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 6



Bemerkenswert im ^1H -NMR-Spektrum sind die gegenüber dem Bicyclo[2.2.0]-System 1a auffallend geringen Kopplungen der endo- und exoständigen Doppelbindungsprotonen, was wahrscheinlich auf die leicht voneinander abweichenden Bindungswinkel zurückzuführen ist.

Zur weiteren Charakterisierung hydrierte man 6 katalytisch unter Normalbedingungen, wobei zwei Produkte im Verhältnis 9:1 gebildet wurden. Es ist anzunehmen, daß es sich bei diesen um das endo- und exo-2-Methylbicyclo[3.2.0]heptan (67 und 68) handelt.



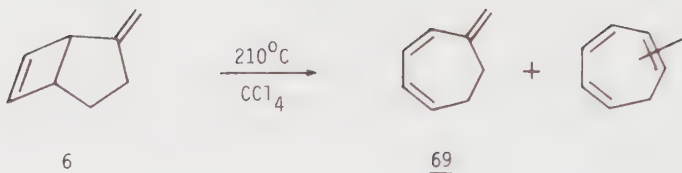
Dem mit 90%igem Anteil auftretenden Produkt sollte in Analogie zu den Diiminhydrierergebnissen von 1a die endo-Methylstruktur 67 zukommen. Dies kann als Ausdruck eines aus sterischen Gründen bevorzugten exo-Wasserstoffangriffs an 6 gewertet werden. Eine entsprechend der katalytischen Hydrierung von 1a denkbare Ringöffnung von 6 zu Methylcycloheptan konnte durch Vergleich mit authentischem Material, hergestellt aus Cycloheptylmethanol durch Tosylierung und anschließende Reduktion, ausgeschlossen werden. Vergleicht man die Ringspannung des Methylcyclobutanteils in 30 (ca. 27,0 kcal/mol⁴²) mit der des Methylcyclopentanstrukturelements in 67 (ca. 7,2 kcal/mol⁴²), so macht die Differenz von ca. 20 kcal/mol ein solches Resultat durchaus verständlich.

Unterstützung findet obige Hypothese einer ausbleibenden Ringöffnung in den Untersuchungen des Hydrierverhaltens von Bicyclo[3.2.0]hept-6-en⁶⁶⁾ und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien^{66b)}, die in beiden Fällen unter Erhalt des Molekülgerüsts Bicyclo[3.2.0]heptan ergeben. Dieses reagiert erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C durch zentralen Bindungsbruch zu Cycloheptan⁶⁷⁾. Daneben entstehen durch periphere Öffnung des Vierrings Ethyl- und 1,2-Dimethylcyclopentan.

Geht man für 6 von einer primären Hydrierung der beiden Doppelbindungen aus, so sollte eine eventuelle Folgereaktion also unter anderem Methylcycloheptan ergeben. Da dies nicht der Fall ist, kann der Strukturvorschlag für 67 und 68 als wahrscheinlich betrachtet werden.

3.2 Thermolysen

Ein Thermolysevorversuch in CCl₄-Lösung bei 210°C zeigte die aufgrund der Molekülstruktur erwartete Cyclobutenringöffnung von 6 zum 5-Methylcyclohepta-1,3-dien (69). Nach einem Umsatz von ca. 70-80% (1 h) war neben 69 auch ein Gemisch der als katalytische Folgeprodukte von 69 aufzufassenden Methylcycloheptatriene entstanden:



Der Versuch, die Kinetik der Abnahme von 6 in verdünnter n-Heptan-Lösung (5%) zu messen, scheiterte, da die GC-Analyse der monomeren C₈H₁₀-Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Toluol als innerem Standard durch stetige Abnahme des Olefin/Toluol-Quotienten einen erheblichen Produktverlust erkennen ließ. Dies führen wir u.a. auf eine mögliche Diels-Alder-Addition der gespannten Cyclobuteneinheit in 6 an die endocyclische Dieneinheit in z.B. 69 zurück.

Derartige Substanzverluste traten bei der Gasphasenthermolyse von 6 nicht auf. Das gaschromatographisch bestimmte Verhältnis der Summe von Produkten und Startmaterial zum Standard Ethylbenzol erwies sich unter Berücksichtigung eines experimentell ermittelten, molaren Eichkorrekturfaktors als konstant. Im Zeitraum der kinetischen Messungen wurden neben dem Methylcycloheptadien 69 maximal sechs weitere Produkte gaschromatographisch registriert, von denen fünf als das 6-Methylcyclohepta-1,3-dien (70) und die 1-, 2-, 3- und 7-Methylcycloheptatriene (71 - 74) identifiziert wurden. Die Strukturen wurden durch Retentionszeitenvergleich mit den auf unabhängigen Wege dargestellten Verbindungen 69 - 74 und, zusätzlich für 69, durch direkte Isolierung aus einem präparativen Pyrolysegemisch und anschließenden Spektrenvergleich aufgeklärt.

Tabelle 8 dokumentiert, daß auch nach Fortführung der Thermolyse bis zu ca. 120 Halbwertszeiten keine weiteren Nebenprodukte gebildet wurden, sondern daß sich nur die prozentuale Zusammensetzung zugunsten der Methylcycloheptatriene änderte. Die auch nach vollständigem Umsatz von 6 mit fortschreitender Thermolysedauer ersichtliche Zunahme an 71 - 74 deutet auf eine ausschließliche Bildung dieser Produkte aus den primär entstehenden Methylcycloheptadienen 69 und 70 hin. Dies findet seine Bestätigung in der prozentual ähnlichen Produktzusammensetzung einer unabhängigen Thermolyse von 69.

Tabelle 8: Thermolyse von 6 in der Gasphase bei 198,6°C

		Produkte [%] ^{a)}						
								
t[h]	<u>6</u>	<u>74</u>	<u>72</u>	<u>73</u>	<u>71</u>	<u>70</u>	<u>69</u>	
3,00	27,81	-	0,12	0,29 ^{b)}		0,93	70,80	0,05
6,55	5,81	0,04	0,34	1,18 ^{b)}		1,21	91,36	0,06
192,50	-	0,53	3,49	14,86 ^{b)}		1,14	79,98	-

a) Produkte in der Reihenfolge der GC-Retentionszeiten

b) Auf der für die kinetischen Messungen verwendeten GC-Säule (50 m DC 200, 65°C) wurden 71 und 73 nicht vollständig getrennt. Analyse auf einer Glaskapillarsäule (70 m CW + KOH, 80°C) zeigte vollständige Grundlinientrennung und ergab für das Verhältnis 71/73 einen Wert von ca. 2,8:1.

Im Rahmen der kinetischen Messungen (2-3 Halbwertszeiten) trug die Summe der Nebenprodukte 71 - 74 bei den höheren Temperaturen und längsten Zeiten zu weniger als 1% zum Produktgemisch bei. Lediglich bei der tiefsten Temperatur und längsten Zeit (124 h) nahm der Anteil dieser Produkte bis auf ca. 5% zu.

Das Verhältnis von 69 zu 70 erwies sich nach 2-3 Halbwertszeiten mit 98,8 zu 1,2 als in allen Fällen konstant. Wie Kontrollthermolysen von 69 und 70 zeigten, handelt es sich dabei um die in diesem Temperaturbereich sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen. Interessant ist, daß bei jeder Pyrolyse mit fortschreitender Zeit der anfänglich höhere Anteil an 70 relativ zu 69 langsam abnimmt, und zwar von zunächst 1,4-1,5% auf 1,2%. Bei tiefer Temperatur (162,7°C) und extrem kurzer Reaktionszeit (0,1 bzw. 0,2 % Umsatz an 6) konnte sogar ein Anfangsverhältnis von ca. 90:10 festgestellt werden.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurde die Abnahmekinetik von 6 in der Gasphase (20 l Pyrexkolben) im Temperaturbereich von 162,7 - 207,8°C durchgeführt. Die gaschromatographisch verfolgte Abnahme des Startmaterials, jeweils bis zu 2-3 Halbwertszeiten, ergab ein Zeitgesetz 1. Ordnung, woraus sich die in Tabelle 9 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten berechnen.

Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 6

T [°C]	k x 10 ⁵ [s ⁻¹]
162,74	0,4511 ± 0,0013
171,60	1,096 ± 0,0049
180,58	2,558 ± 0,010
189,57	5,634 ± 0,027
198,58	12,34 ± 0,158
207,75	27,33 ± 0,166

Die Ringöffnungsgeschwindigkeiten erwiesen sich als indifferent gegenüber einer Druckvariation im Bereich von ca. 0,1 - 2,3 Torr. Beimischung von Propen als potentielltem Radikalfänger führte ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung (Tabelle 10).

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten bei 198,6°C

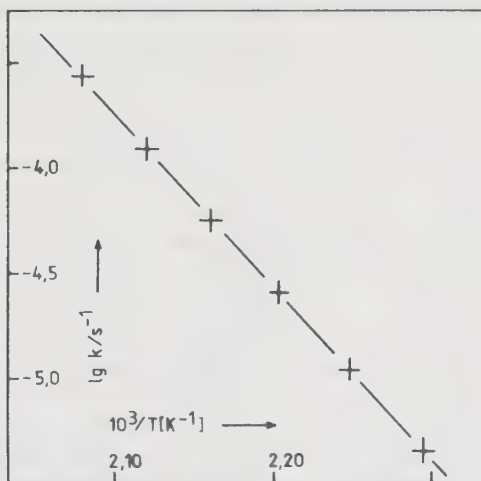
P [Torr] ^{a)}	Zusatz	k x 10 ⁵ [s ⁻¹]
0,07	-	12,37 ± 0,010
0,4	-	12,34 ± 0,158
2,3	n-Pentan	12,44 ± 0,062
5,5	Propen	12,92 ± 0,028

a) Mittelwert der gemessenen, infolge kontinuierlicher Probenentnahme ständig absinkenden, Drücke

Die angegebene Temperaturabhängigkeit führt über eine "least squares"-Analyse zu folgender Arrheniusgleichung (Abb. 8):

$$\begin{aligned}\lg k/s^{-1} &= 13,61 \pm 0,08 - (37,80 \pm 0,16 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10 \\ &= 13,61 \pm 0,08 - (158,15 \pm 0,67 \text{ kJ/mol})/RT \ln 10\end{aligned}$$

Abb. 8: Arrhenius-Diagramm der Thermolyse von 6



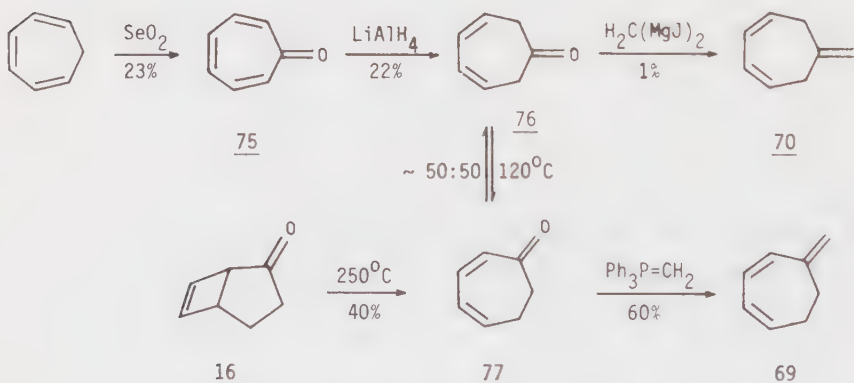
Für die mittlere Temperatur von $T_m = 185^\circ\text{C}$ ergeben sich daraus die Aktivierungsenthalpien und -entropie zu:

$$\begin{aligned}\Delta H_{T_m}^\ddagger &= 36,89 \pm 0,16 \text{ kcal/mol} = 154,34 \pm 0,67 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S_{T_m}^\ddagger &= 0,89 \pm 0,35 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} = 3,72 \pm 1,46 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \\ \Delta G_{T_m}^\ddagger &= 36,48 \pm 0,32 \text{ kcal/mol} = 152,63 \pm 1,34 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Aufgrund der zentralen Bedeutung der Methylcycloheptadiene 69 und 70 bzw. der Methylcycloheptatriene 71 - 74 synthetisierten wir diese zu Vergleichszwecken. Von den Dienen ist nur das konjugierte 69 bekannt,

das von Paquette und Mitarbeitern beschrieben wurde⁶⁸⁾. Die Autoren setzten ein 50:50-Gemisch von 2,4- (77) - und 3,5- (76) -Cycloheptadienon in einer Wittig-Olefinierung um und stellten überraschend fest, daß nur 77 in mäßiger Ausbeute (30%) 69 ergab, während 76 nicht reagierte. Durch reisoliertes Startmaterial bzw. Kontrollversuche mit reinem 76 konnte ein der Reaktion vorgelagertes basisches Isomerisierungsgleichgewicht $\underline{76} \rightleftharpoons \underline{77}$ ausgeschlossen werden. Trotz dieser Einschränkungen entschieden wir uns, diesen, in Schema 12 skizzierten, von Cycloheptatrien ausgehenden Weg zu beschreiten, in der Hoffnung, durch Variation der experimentellen Bedingungen von 76 doch zu 70 zu gelangen.

Schema 12

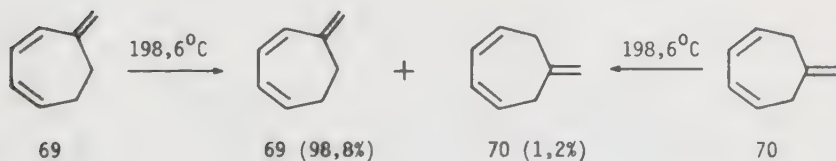


Behandlung eines 50:50-Gemisches von 76 und 77, das alternativ auch durch Pyrolyse von 16 in Hexadecan bei 250°C zugänglich ist, mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und n-Butyllithium in Ether ergab in 60%iger Ausbeute 69*). Der Strukturbeweis erfolgte einerseits durch die spektralen und analytischen Daten, andererseits durch katalytische Hydrie-

*) Verwendung von NaH/DMSO ergab kein 69, sondern 71 als Folgeprodukt basischer Isomerisierung.

nung zu Methylcycloheptan als einzigem Produkt. Eine Wittig-Reaktion von reinem 76 führte dagegen weder mit Hilfe der klassischen Methode⁶⁹⁾ oder der Corey-Variante⁷⁰⁾, noch unter Verwendung einer salzfreien Ylidlösung⁷¹⁾ zum nicht-konjugierten Isomeren 70. Allein die Umsetzung mit einem Methylenbismagnesiumhalogenid erwies sich, allerdings mit einer Ausbeute von nur 1%, als erfolgreich. Die im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennende C_S-Symmetrie von 70 und die infolge fehlender Konjugation zur exo-Methylengruppe im UV-Spektrum auftretende kürzerwellige Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ nm}$) erlauben eine zweifelsfreie Strukturabgrenzung gegenüber 69 ($\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$).

Das thermische Verhalten der beiden Olefine wurde in der Gasphase bei 198,6°C untersucht und ergab, unabhängig vom Ausgangsmaterial, schnelle Gleichgewichtseinstellung mit einem Anteil von ca. 1,2% an 70.

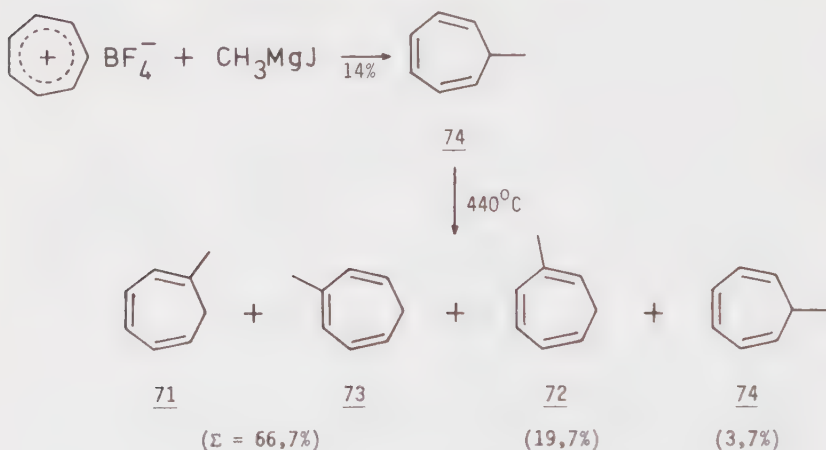


Auch nach langer Zeit änderte sich das Verhältnis von 69 : 70 nicht, es bildeten sich lediglich die vier Methylcycloheptatriene 71 - 74. Aus der Kurzzeitthermolyse von 70 bei der niedrigsten Temperatur der kinetischen Messungen von 6 (162,7°C) berechnete sich eine Halbwertszeit von 10 Minuten für die 1,5-H-Verschiebung 70 → 69.

Die Gegenüberstellung einer Langzeitpyrolyse von 69 bei 198,6°C mit den in Tabelle 8 (S. 43) angegebenen Daten einer Thermolyse von 6 ergab Übereinstimmung bezüglich der Produkte und identische prozentuale Zusammensetzung der Methylcycloheptatriene. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß 71 - 74 nicht direkt aus dem Bicyclus 6, sondern in einer nachgeordneten Reaktion aus 69 bzw. 70 gebildet werden. Die absoluten Bildungsgeschwindigkeiten dieser Folgeprodukte zeigen allerdings keine exakte Reproduzierbarkeit und lassen vermuten, daß die intramolekulare

exo-endo-Doppelbindungsisomerisierung keine unkatalysierte homogene Reaktion 1. Ordnung darstellt.

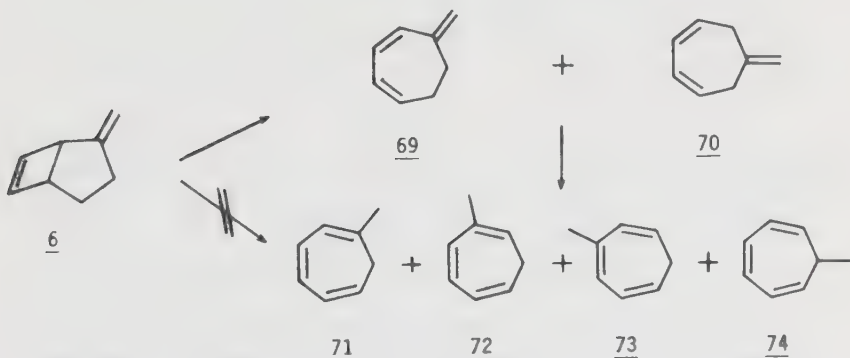
Von den Cycloheptatrienen synthetisierten wir durch Grignard-Reaktion aus Tropyliumfluoroborat das 7-Methyl-Isomer 74⁷²⁾, aus dem sich die anderen Isomeren in einer Strömungspyrolyse bei 440°C darstellen ließen. Als Nebenprodukte (10%) wurden Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol identifiziert. Verbindung 71 und 74 isolierte man durch GC-Abtrennung in reiner Form, während 72 und 73 hier nur im Gemisch durch Vergleich mit Literaturdaten⁷³⁾ charakterisiert wurden.



Die bei allen Thermolysen im Temperaturbereich von 162,7° bis 207,8°C auftretende Konstanz der relativen Zusammensetzung der vier Isomeren 71–74 bestärkt die Vermutung, daß unter den gegebenen Bedingungen eine Gleichgewichtseinstellung erreicht ist. Dies läßt sich durch Vergleich mit den in früheren Arbeiten von Egger⁷⁴⁾ und Kloosterziel⁷⁵⁾ ausführlich untersuchten 1,5-H-Verschiebungen der Methylcycloheptatriene bestätigen, wonach für die Stabilität folgende Reihenfolge angegeben wird: 1-Me > 2-Me ~ 3-Me > 7-Me. Somit ist die zur mechanistischen Interpretation notwendige Klärung der Frage, welches der Isomeren primär gebildet wird und welche daraus durch sigmatrope Umlagerungen resultieren, nicht möglich.

3.3 Diskussion der Ergebnisse

Bevor die Aufmerksamkeit auf die energetischen Gesichtspunkte der Ringöffnung von 6 sowie den damit zu vereinbarenden mechanistischen Alternativen gelenkt wird, sei eine kurze Betrachtung der als Nebenprodukte identifizierten Methylcycloheptatriene vorangestellt. Wie die Thermolysen und Kontrollexperimente zeigten, ist ihr Anteil innerhalb der für die kinetischen Berechnungen relevanten Thermolysedauer nur von untergeordneter Bedeutung und auf eine Folgereaktion der Methylcycloheptadiene - nicht etwa auf eine Parallelreaktion von 6 - zurückzuführen.

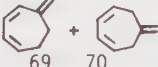


Die Frage nach dem Entstehen von 71 - 74 aus 69 bzw. 70 kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht vollständig geklärt werden. Da erlaubte thermische Isomerisierungen unwahrscheinlich sind, scheint es vernünftig, durch die Glaswand katalysierte Doppelbindungsisomerisierungen von 69 bzw. 70 zu den Methylcycloheptatrienen anzunehmen. Eine derartige Erklärung stünde in Obereinstimmung mit der Beobachtung, daß 71 - 74 insbesondere bei tiefer Temperatur nach langen Thermolysezeiten vermehrt gebildet werden.

Die für die Cyclodissoziation des 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-ens (6) zu den 5- und 6-Methylcyclohepta-1,3-dienen 69 und 70 in Kap. 3.2 angegebenen Resultaten sind konsistent mit einer homogenen, unkatalysier-

ten, irreversiblen Reaktion 1. Ordnung. Die gefundenen kinetischen Parameter liegen in der erwarteten Größenordnung, wenn man zum Vergleich die Daten für das Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (78)⁷⁶⁾ und das Bicyclo[3.2.0]-hepta-2,6-dien (79)⁷⁷⁾ heranzieht.

Tabelle 11: Aktivierungsparameter im Bicyclo[3.2.0]-System

Edukt	Produkt	E_a [kcal/mol]	$\lg A/s^{-1}$	Lit.
 <u>6</u>	 <u>69</u> + <u>70</u>	37,8 (Gasph.)	13,6	diese Arb.
 <u>78</u>		45,5 (Gasph.) 45,9 (Lsg.)	14,3 14,7	76 "
 <u>79</u>		39,5 (Gasph.)	14	77

Gegenüber dem Gasphasenwert von Frey⁷⁶⁾ für das unsubstituierte System 78 ergibt sich aus der Einführung einer Exomethyldoppelbindung eine energetische Absenkung der Aktivierungsenergie um 7,7 kcal/mol, die auf eine konjugative Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die damit verbundene geringere Flexibilität im Übergangszustand führt zu einer partiellen Einschränkung von Rotation und Vibration, was sich in einem kleineren A-Faktor ausdrückt. Der Unterschied zwischen den bicyclischen Verbindungen 6 und 79 ist erwartungsgemäß klein, da in dem von Willcott⁷⁷⁾ beschriebenen Dien ebenfalls die stabilisierende Wirkung einer Doppelbindung zur Geltung kommt. Berücksichtigt man eine Ringspannungsdifferenz von + 0,5 kcal/mol⁴²⁾ zwischen Cyclopenten (6,8 kcal/mol) und Methylencyclopentan (6,3 kcal/mol), so ist auf der Basis einer alleinigen Spannungsenergiebetrachtung eigentlich für 79 die niedrigere Aktivierungsbarriere zu erwarten. Ob die Absenkung der Aktivierungsenergie um ca. 2 kcal/mol nur Folge einer konformativ bedingten unterschied-

lichen Einflußnahme der Doppelbindung auf den Übergangszustand ist oder aber auch als Hinweis auf einen zweistufigen Mechanismus gedeutet werden kann, soll im folgenden untersucht werden.

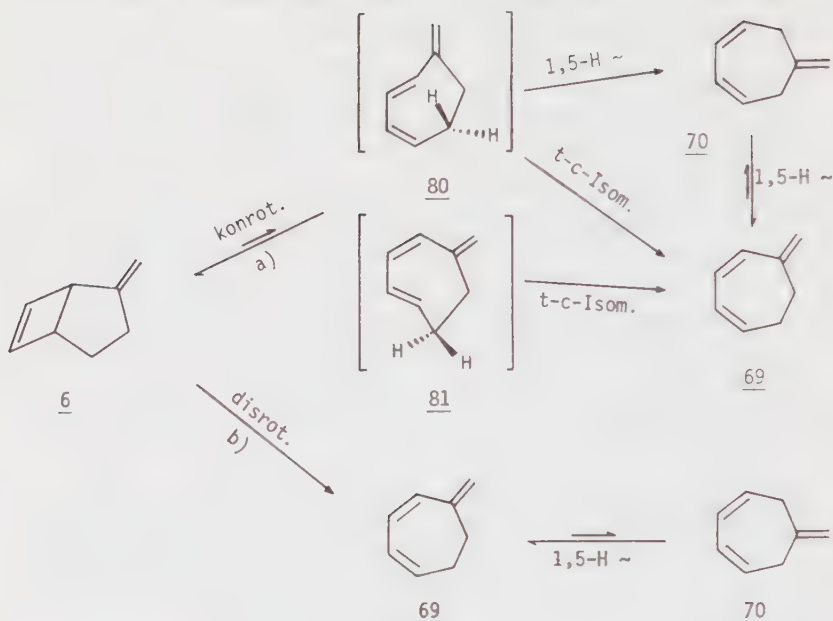
Schließt man sich der Meinung von Frey⁷⁶⁾ an, daß für die Ringöffnung eines Bicyclo[3.2.0]hept-6-ens ein diradikalischer Verlauf aus energetischen Gründen auszuschließen ist, so verbleiben prinzipiell zwei pericyclische Alternativen:

- a) Der zentrale Bindungsbruch in 6 erfolgt konzertiert über einen nach Woodward-Hoffmann "erlaubten" aromatischen Übergangszustand durch konrotatorische Drehung von C¹ und C⁵. Hieraus resultiert ein extrem gespanntes, konjugiertes Methylen-cis-trans-Cycloheptadien, das durch schnelle 1,5-Wasserstoffwanderung in das nicht-konjugierte 6-Methylen-cyclohepta-1,3-dien 70 übergeht. Dieses setzt sich anschließend durch weitere 1,5-H-Verschiebung ins Gleichgewicht mit seinem Isomeren 69.
- b) Die hohe Ringspannung eines cis-trans-Siebenringdiens wird vermieden durch einen disrotatorischen Prozeß, der trotz antibindender Wechselwirkung eine energetische Bevorzugung erfährt. Hierbei kommt es dann zur Ausbildung des konjugierten 5-Methylen-cyclohepta-1,3-diens 69 mit nachfolgender Isomerisierung zu 70.

Von diesen beiden Möglichkeiten schenken Frey⁷⁶⁾ und Willcott⁷⁷⁾ in ihren Interpretationen zur thermischen Umlagerung der unsubstituierten Bicyclen 78 und 79 der konrotatorischen Variante keine weitere Beachtung, sondern stufen sie als energetisch unmöglich ein. Da aber beide Autoren weder theoretische Berechnungen noch Markierungs- oder Abfangversuche zur Bestätigung ihrer Vermutungen heranziehen, sind die mechanistischen Aussagen rein hypothetischer Natur und besitzen keinen restriktiven Charakter für die Diskussion des Verhaltens von 6.

Wie aus Schema 13 ersichtlich, sollte die Ringöffnung über den Weg a) zu zwei verschiedenen Zwischenprodukten führen können, zum 5-Methylen-cis-trans- (80) - und/oder dem 5-Methylen-trans-cis- (81) -1,3-cycloheptadien. Beide können elektrocyclisch reversibel wieder in 6 übergehen, wobei ein eventuelles Gleichgewicht jedoch ganz auf Seiten des Bicyclus' liegen sollte.

Schema 13



Das weitere Schicksal von 80 und 81 kann allerdings zum Abbau der enormen Spannung auch eine 1,5-H-Wanderung beinhalten, die zu 70 führt. Hierzu sollte aber nur das cis-trans-Isomere 80 befähigt sein, da nur dieses die notwendige geometrische Voraussetzung mit der für eine suprafaciale sigmatrope 1,5-Umlagerung optimalen Position des ursprünglichen C⁴-exo-Wasserstoffs in 6 besitzt, während 81 infolge der transoiden Pentadienstruktur eine größere Entfernung zwischen C⁴ und dem H-Atom an C⁷ aufweist. Das Gleichgewicht 69 $\rightleftharpoons$ 70 ist stark zugunsten von 69 verschoben, da hier die zusätzliche Konjugation der Dieneinheit mit der exocyclischen Doppelbindung zu einer größeren thermodynamischen Stabilität führt. Allerdings ist zu beachten, daß sowohl 69 als auch 70 in ihrer energetisch günstigen Konformation nicht zur maximalen Stabilisierung infolge von Konjugation befähigt sind. Dies ergibt sich aus Modellbetrachtungen und aus ihren UV-Spektren, die eine hypsochrome Verschiebung gegenüber den theoretisch durch Inkrementaddition⁷⁸⁾ abge-

geschätzten Absorptionsmaxima (69: $\lambda_{\text{max.,ber.}} = 298 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max.,gem.}} = 284 \text{ nm}$; 70: $\lambda_{\text{max.,ber.}} = 263 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max.,gem.}} = 245 \text{ nm}$) aufweisen.

Infolge des hohen Energieinhalts von 80 und 81 ist neben der 1,5-H-Wanderung zu 70 auch eine direkte trans-cis-Isomerisierung von 80 bzw. 81 zu 69 denkbar.

Den hier geschilderten Möglichkeiten steht in Weg b) ein disrotatorischer Verlauf gegenüber, der als verbotener Prozeß laut theoretischer Abschätzung⁷⁹⁾, unter Berücksichtigung von Spannungsenergien, um ca. 10 - 15 kcal/mol ungünstiger als die unbeeinflusste konrotative Cyclobutenringöffnung sein sollte. Inwieweit eine solche, elektronisch ungünstige, Reaktion eine energetische Absenkung durch die in Kap. 2.4 geschilderte Möglichkeit der Beteiligung von angeregten Triplettzuständen oder einer unsymmetrisch verlaufenden Cycloreversion erfährt, kann nicht beurteilt werden.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen keine definitive Entscheidung zwischen den Alternativen a) und b) zu. Als eventueller Hinweis auf eine zumindest partielle Beteiligung einer konrotatorischen Reaktion kann die Beobachtung gewertet werden, daß im Verlauf der Thermolyse von 6 anfänglich immer ein leicht höherer Anteil an 70 auftrat, der sich erst mit fortschreitender Zeit dem Gleichgewichtszustand mit 69 näherte. Dieser Befund ist nur dann verständlich, wenn man die intermediäre Bildung der Zwischenstufen 80 bzw. 81 annimmt. Diese Argumentation bedarf jedoch weiterer experimenteller Untermauerung. Denkbar wären Abfangreaktionen der reaktiven cis-trans-Doppelbindung in 80 bzw. 81 mit Dienen. Eine zweite Möglichkeit wäre eine stereospezifische 4-exo-Deuteriummarkierung in 6 und Isolierung von 70, bevor dieses weiterreagiert hat, Versuche dieser Art stehen jedoch noch aus.

An dieser Stelle sei die Aufmerksamkeit nochmals auf das Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (79) gerichtet: Auf der Grundlage einer primären konrotatorischen Reaktion läßt sich die um ca. 2 kcal/mol höhere Aktivierungsenergie von 79 gegenüber 6 insofern verstehen, daß das zusätzliche sp^2 -Kohlenstoffatom im Ring von 79 zu einer erhöhten Spannung eines analogen cis-cis-trans-Cycloheptatriens führen sollte.

Abschließend soll ein Vergleich von Bicyclo[n.2.0]alkenen eine in der Tat vorliegende Sonderstellung des Systems mit $n = 3$ demonstrieren.

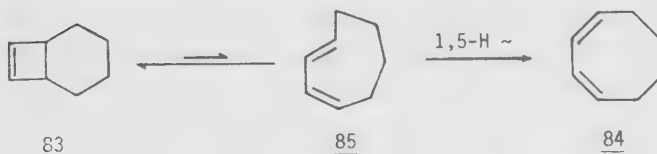
Tabelle 12: Aktivierungsparameter von Bicyclo[n.2.0]alken-Cycloreversionen

n	Edukt	Produkt	E_a [kcal/mol]	$\lg A/s^{-1}$	Lit.
1	 <u>82</u>		26,9 (Gasph.)	14,2	80
2	 <u>54</u>		31,9 (Gasph.)	13,3	52
	 <u>1a</u>	<u>4</u> 	25,1 (THF- d_8)	12,8	diese Arb.
3	 <u>78</u>		45,5 (Gasph.)	14,3	76
	 <u>6</u>	 <u>69</u> +  <u>70</u>	37,8 (Gasph.)	13,6	diese Arb.
4	 <u>83</u>	<u>84</u> 	43,2 (Gasph.)	14,1	81
		85 	32,6 ($\Delta H^\ddagger$, ber.)		82a
>4	Ringöffnung zu stabilen cis,trans-Monocyclen				83

Die in dieser Arbeit untersuchten und in der Tabelle 12 zusätzlich aufgenommenen Systeme 1a und 6 verdeutlichen, daß der resonanzstabilisierende Effekt einer konjugativ wirkenden Exomethylengruppe relativ unabhängig von der Ringgröße ist. In beiden Fällen ergibt sich ein Wert von ca. 7 kcal/mol. Die Differenz von etwa 13 kcal/mol zwischen den Aktivie-

rungsenergien von 1a und 6 reflektiert einen Teil der erwarteten Abnahme der Spannung durch Ringerweiterung um eine CH_2 -Einheit. Bei einem vollen Eingehen der Spannungsenergie­differenz von 1a und 6 (ca. 25,5 kcal/mol), vermindert um die Differenz der in den Produkten (4 bzw. 69 und 70) verbleibenden Ringspannung (ca. 5 kcal/mol), sollte der Unterschied in den Aktivierungsenergien von 1a und 6 ca. 20 kcal/mol betragen. Die Abweichung um 7 kcal/mol könnte als weiteres Indiz für einen mechanistischen Wechsel in den Ringöffnungen der beiden Homologen gewertet werden.

Betrachtet man die Aktivierungsenergien der Ringöffnungen der Bicyclo-[n.2.0]alkene mit $n = 1-4$ in Abhängigkeit von der Ringgröße, so ergibt sich für $n = 3$ ein Maximum mit $E_a = 45,5$ kcal/mol, während das [4.2.0]-System 83 trotz einer um ca. 6 kcal/mol niedrigeren Ringspannung eine kleinere Aktivierungsschwelle aufweist. Der Grund liegt darin, daß 83 nicht, wie von Frey⁸¹⁾ angenommen, in einer disrotatorischen Cyclobutenöffnung direkt zu 84 reagiert, sondern offenbar in einem zweistufigen Prozeß zunächst das orbitalsymmetrieerlaubte cis-trans-Cyclooctadien 85 bildet, das dann durch 1,5-H-Verschiebung in 84 übergehen kann^{82a)}.



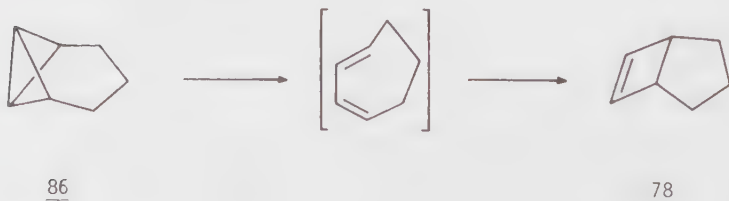
Die Zwischenstufe 85 konnte von Bloomfield und Mc Conaghy^{82b)} bei der Thermolyse von 83 abgefangen werden. Die Autoren berechneten aus der Aktivierungsenergie der Reaktion $\text{85} \rightarrow \text{83}$ (27,9 kcal/mol) und der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = [\text{83}]/[\text{85}]$ ($\Delta H = -5,6$ kcal/mol) eine Aktivierungsenthalpie für den konrotatorischen Prozeß $\text{83} \rightarrow \text{85}$ von $\Delta H^\ddagger = 32,6$ kcal/mol, die in etwa derjenigen des Cyclobutens⁵¹⁾ entspricht. Somit verursacht die Bildung des cis-trans-Achtringdiens keine Anhebung der Aktivierungsenergie.

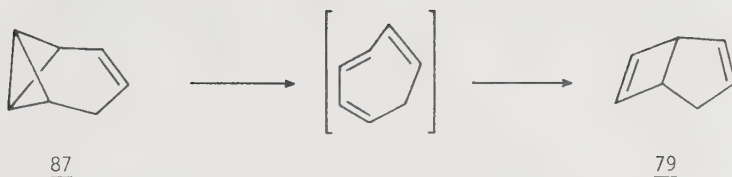
Der Mechanismus der Ringöffnung von 83 widerspricht also nicht der

Annahme, daß das ringverengte [3.2.0]-System 78, bzw. die hier behandelte Verbindung 6, nicht auch analoge cis-trans-Cycloheptadien-Strukturen durchlaufen können. Eine konrotatorische Ringöffnung von 6 zu den sicherlich erheblich gespannten cis-trans-Cycloheptadienen 80 und 81 sollte auch energetisch möglich sein, wie folgende Abschätzung zeigt:

Addiert man zur geschätzten Bildungsenthalpie von 6 ($\Delta H_f^0 = 58,5 \text{ kcal/mol}$ [= ΔH_f^0 (6, sp.fr.) = $21,6 \text{ kcal/mol}$ ³⁶⁾ + E_S ($\square$) = $30,6 \text{ kcal/mol}$ ⁴²⁾ + E_S ($\triangle$) = $6,3 \text{ kcal/mol}$ ⁴²⁾]) die gemessene Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger$ (6) = $36,9 \text{ kcal/mol}$), so gelangt man für den Übergangszustand zu einem Energieniveau von $\Delta H = \text{ca. } 95 \text{ kcal/mol}$. Die Differenz von diesem Niveau zu den Bildungsenthalpien der Produkte 69 und 70 (ΔH_f^0 (69) = $40,3 \text{ kcal/mol}$ [= ΔH_f^0 (sp.fr.) = $34,6 \text{ kcal/mol}$ ³⁶⁾ + $E_S = \text{ca. } 5,7 \text{ kcal/mol}$ ³⁶⁾]; ΔH_f^0 (70) = $44,5 \text{ kcal/mol}$ [= ΔH_f^0 (sp.fr.) = $38,8 \text{ kcal/mol}$ ³⁶⁾ + $E_S = \text{ca. } 5,7 \text{ kcal/mol}$ ³⁶⁾]) von $\Delta H = 50 - 55 \text{ kcal/mol}$ sollte genügen, um die gespannten Triene 80 und 81 zu erreichen. Ihre Bildungsenthalpien sollten nur um die Ringspannungsdifferenz zu 69 bzw. 70 höher liegen. Legt man die für trans-Cyclohepten abgeschätzte Spannungsenergie von $E_S = 28 \text{ kcal/mol}$ ⁸⁴⁾ zugrunde, sollten die Ringspannungen in 80 und 81 nur um wenige kcal/mol höher liegen.

Weitere Stützung findet die vorgeschlagene Hypothese einer konrotatorischen Ringöffnung von 6 in analogen Resultaten von Christl⁸⁵⁾ und Wiberg⁸⁶⁾, die bei der Thermolyse gesättigter endo-endo'-überbrückter Bicyclo[1.1.0]butane (s.a. Kap. 4.4) ebenfalls die intermediäre Bildung von cis-trans-Cycloheptadienen bzw. -trienen postulieren.





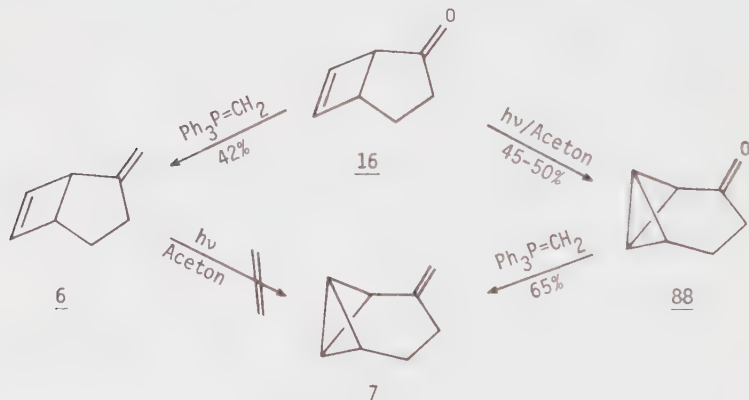
In Analogie zu 86 und 87 sollte ein Zugang zu den vorgeschlagenen Zwischenstufen 80 und 81 auch ausgehend von 3-Methylen-tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7) bestehen. Dies veranlaßte uns, diese bis dahin unbekannte Verbindung zu synthetisieren sowie ihre chemische und thermische Reaktivität zu untersuchen. Hierüber berichten wir im folgenden Kapitel.

4. Untersuchungen im 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-System

4.1. Synthesen

Die Darstellung des 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (7) sollte in Analogie zu den von Ipaktschi⁸⁷⁾ beschriebenen Photoisomerisierungen bicyclischer Olefine bzw. Ketone alternativ auf zwei Arten möglich sein, und zwar jeweils ausgehend vom Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (16).

Schema 14

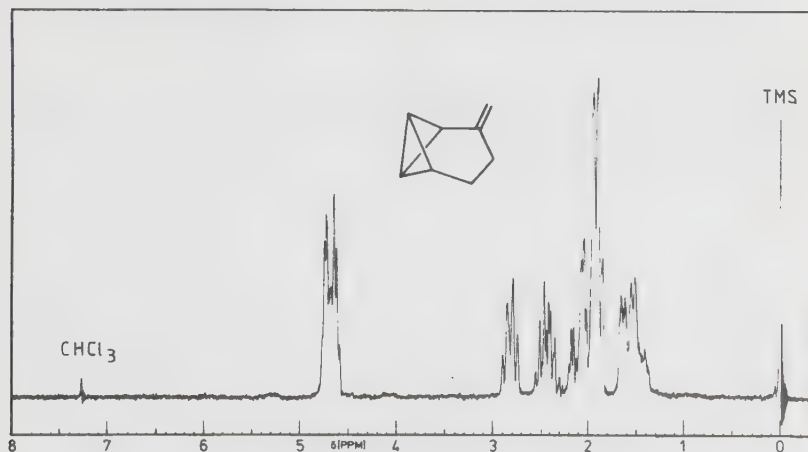


Während das von Ipaktschi untersuchte 1,4,4-trimethylsubstituierte System 6 in einer Aceton-sensibilisierten Di- π -methan-Umlagerung in 46%iger Ausbeute das 1,5,5-Trimethyl-3-methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan ergab, scheiterte unser Versuch, das nicht methylierte 7 photolytisch über einen Triplett-angeregten π^* -Zustand von 6 zu erhalten. Daraufhin synthetisierten wir aus 16 durch Bestrahlung in Aceton als Sensibilisator das bekannte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on (88)⁸⁷⁾. Hierbei handelt es sich um eine Oxa-di- π -methan-Umlagerung⁸⁸⁾, die nach einer Triplett-n $\rightarrow$ π^* -Anregung von 16 bevorzugt unter [1,2]-Acylverschiebung zum Keton 88 verläuft. Als ausbeutereduzierende Nebenprodukte dieser Reaktion konnten das schon bei der Addition von Acetylen an 16 (s.

Kap. 3.1) beobachtete, gesättigte Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (66) und n-Hexan-2,6-dion identifiziert werden, deren Entstehen sich durch photochemisch induzierte Wasserstoffabspaltung aus dem Lösungsmittel und anschließender Reduktion von 16 bzw. Kombination der $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ -Radikale erklärt.

Umsetzung von 88 mit Methylentriphenylphosphoran in DMSO ergab in guter Ausbeute das tricyclische Olefin 7, dessen Handhabung sich als recht diffizil erwies. Es zeigte eine überaus starke Empfindlichkeit gegenüber katalytischen Einflüssen und ließ sich präparativ-gaschromatographisch nur auf einer alkalisch belegten Glassäule unzersetzt reinigen. Der Strukturbeweis von 7 erfolgte durch Untersuchung seines chemischen Verhaltens (Kap. 4.2) und anhand seiner spektralen und analytischen Daten: Das IR-Spektrum läßt mit den C-H-Schwingungen bei 3070 und 2995 cm^{-1} die Anwesenheit der Doppelbindung bzw. des gespannten Cyclopropanrings erkennen, während die im Vergleich zu 1a und 6 zu kleineren Wellenzahlen verschobene Absorption bei 1640 cm^{-1} auf eine exo-Methylen-Sechsringsstruktur hindeutet.

Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von 7



Im ^1H -NMR-Spektrum weisen die infolge ähnlicher Allylkopplungen näherungsweise als übereinandergelagerte Quartetts anzusehenden Signale

der C^8 -Wasserstoffe bei $\delta = 4,71$ ppm ebenfalls auf die exocyclische Natur der Doppelbindung hin. Charakteristisch für die Bicyclobutaneinheit ist zum einen das bei $\delta = 1,92$ ppm durch Kopplung mit 2-H und 6-H auftauchende Triplett ($J = 3$ Hz) für die isochronen (C_S -Symmetrie) C^1 - und C^7 -Protonen, zum anderen die für solche Systeme typische "long-range"-Kopplung⁸⁹⁾ über vier Bindungen zwischen 2-H und 6-H, die für 7 mit Hilfe der spezifisch C^1 - und C^7 -dideuterierten Verbindung (7a, s. Kap. 4.2) zu $^4J_{2-H,6-H} = 4$ Hz bestimmt wurde. Ansonsten stimmt das 1H -NMR-Spektrum bezüglich der Resonanzlagen und Kopplungskonstanten gut mit den sich zum Vergleich anbietenden Spektren des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptans⁹⁰⁾ bzw. -hept-3-ens⁹¹⁾ überein.

Eine ideale Identifizierungsmöglichkeit von endo-endo'-überbrückten Bicyclobutanen bietendie ^{13}C -H-Spinkopplungskonstanten, die sich linear mit dem s-Charakter des betreffenden Kohlenstofforbitals korrelieren lassen. Dieser empirisch gefundene⁹²⁾ und später theoretisch begründete⁹³⁾ Zusammenhang führt dazu, daß sich der mit wachsender Ringspannung ansteigende s-Anteil in den Orbitalen der C-H-Bindung in einer Vergrößerung der ^{13}C -H-Kopplungskonstanten äußert. Stellt man den für 7 gemessenen Wert von J ($^{13}C_{1-H} = ^{13}C_{7-H} = 205$ Hz) den innerhalb der gesättigten Bicyclo[n.1.0]alkanreihe ermittelten Brückenkopfkopplungskonstanten⁹⁴⁾ für $n = 1-4$ (205, 176, 166 und 160 Hz) gegenüber, so erweist sich zweifelsfrei die vorgeschlagene Bicyclobutanstruktur als richtig. Weitere Hinweise ergeben sich aus den Linienmultiplizitäten der Signale im "off-resonance"- ^{13}C -NMR-Spektrum von 7, die im Einklang mit der Erwartung stehen.

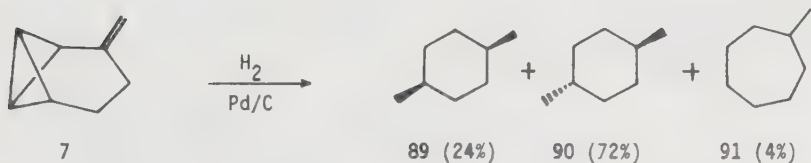
4.2 Chemische Charakterisierungen

Zur Charakterisierung des chemischen Verhaltens von 7 dienten die katalytische Hydrierung sowie Übergangsmetallkatalysierte Isomerisierungen zu den entsprechenden Ringöffnungsprodukten.

Bicyclobutane nehmen im allgemeinen unter katalytischen Bedingungen durch Öffnung der zentralen σ -Bindung und einer weiteren Einfachbindung zwei Mol Wasserstoff auf⁹⁵⁾. Ob die zweifache Hydrierung aber simultan

verläuft, wie von Lemal und Shim⁹⁶⁾ für das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan aufgrund nicht auftretender Bicyclo[3.1.0]- und -[2.1.1]-produkte gefordert wird, oder aber sukzessiv über die intermediäre Ausbildung einer Doppelbindung, die von Galantay⁹⁷⁾ für ein steroidales Bicyclobutan nachgewiesen wurde, scheint nicht restlos geklärt.

Die Hydrierung von 7 führte unter Verwendung von Pd/C zu drei Produkten, die als cis- und trans-1,4-Dimethylcyclohexan und Methylcycloheptan durch GC-Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden.

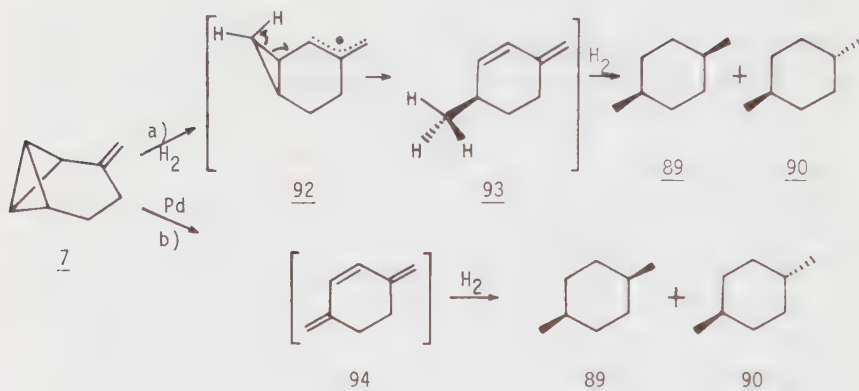


Dieses Resultat bestätigt die Erwartung insofern, daß in Analogie zum Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan⁹⁰⁾ das monosubstituierte System 7 bevorzugt zu einem monosubstituierten Methylcyclohexan hydriert wird. Bemerkenswert ist die ausschließliche Bildung der beiden 1,4-Dimethylisomeren 89 und 90 bei vollständigem Fehlen der ebenfalls denkbaren 1,2- und 1,3-Dimethylcyclohexane. Ein ähnliches Verhalten beschreibt Ipaktschi⁸⁷⁾ für die Hydrierung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on zu 4-Methylcyclohexanon als einzigem Produkt. Dies interpretiert der Autor als Folge einer Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit der Katalysatoroberfläche, wodurch die zur C=O-Gruppe in Nachbarschaft stehende Cyclopropanbindung bevorzugt hydriert werden soll. Nimmt man in 7 eine primäre Wasserstoffanlagerung an die exo-Methyldoppelbindung an, so ist das Ergebnis bei einem als gering einzustufenden Methylgruppeneinfluß unverständlich. Man sollte nicht ausschließlich 1,4-Dimethylcyclohexan beobachten. Die Hydrierung bedarf also einer anderen mechanistischen Erklärung, wozu sich die in Schema 15 skizzierten Alternativen anbieten.

Die in Weg a) formulierte "geminale Hydrierung" lehnt sich an den oben schon erwähnten Vorschlag von Galantay⁹⁷⁾ an, wonach im ersten Schritt

eine Wasserstoffanlagerung unter Bruch einer der peripheren Bicyclobutanbindungen zu einem Radikal erfolgt.

Schema 15



Für **7** sollte aufgrund der Allylstabilisierungsmöglichkeit die Spaltung der C^1C^2 - bzw. C^7C^2 -Bindung zu **92** eintreten. Nochmalige Addition von Wasserstoff an das gleiche C-Atom (daher "geminale" Hydrierung) ergibt bei gleichzeitigem C^1C^7 -Bindungsbruch das Dien **93**, welches dann zu **89** und **90** hydriert wird. Galantay konnte für sein steroidales Bicyclobutangerüst mit Hilfe von Deuterium die in der Tat nur an einem Kohlenstoffatom erfolgende zweimalige Addition von D-Atomen nachweisen. Auch gelang ihm nach Aufnahme eines Wasserstoffäquivalents die Isolierung des der Struktur **93** analogen Olefins, dessen Styroldoppelbindung nur langsam hydriert wurde.

Eine alternative Begründung (Schema 15, Weg b) für die Bildung von 1,4-Dimethylcyclohexan ist die Annahme einer der Hydrierung vorgelagerten katalytischen Strukturisomerisierung von **7**. Nach Burger⁹⁸⁾ sollte Palladium eine β -Umlagerung⁹⁹⁾ (übergangsmetallkatalysierte Umlagerung von **7**: s.S. 63 ff) induzieren, die zu 3,6-Bismethylencyclohexen (**94**) führte, das dann unter Wasserstoffaddition in **89** und **90** überginge.

Mit beiden Mechanismen ist auch das zu 4% als Nebenprodukt auftretende Methylcycloheptan zu erklären. Zum einen sollte ein konkurrierender zentraler Bindungsbruch im Bicyclo[4.1.0]-Radikal 92 unter Anlagerung von Wasserstoff an C⁶ zum 3-Methylcyclohepten führen, während nach Weg b) eine partielle α -Umlagerungstendenz⁹⁹⁾ das 5-Methylcyclohepta-1,3-dien (69) ergäbe. Beide Siebenringolefine würden nachfolgend zu 91 hydriert.

Gegen die Alternative einer primären Isomerisierung von 7 zu 94 sprechen allerdings folgende Tatsachen:

1. Eine unter identischen Bedingungen durchgeführte Behandlung von 7 mit Pd/C ohne Wasserstoff ergab in einer der Hydrierung vergleichbaren Zeiteinheit vorwiegend unverändertes Startmaterial; es wurde wenig 94 gebildet (Tabelle 13, S. 66).
2. Die unabhängige Hydrierung von 94 (S. 69) führte zwar zu 89 und 90 mit Bevorzugung des trans-Isomeren, zeigte aber auch zu ca. 40% eine durch Pd katalytisch bedingte Umlagerung zu p-Xylol, das, wie ein Kontrollversuch ergab, nur langsam weiterhydriert wurde.

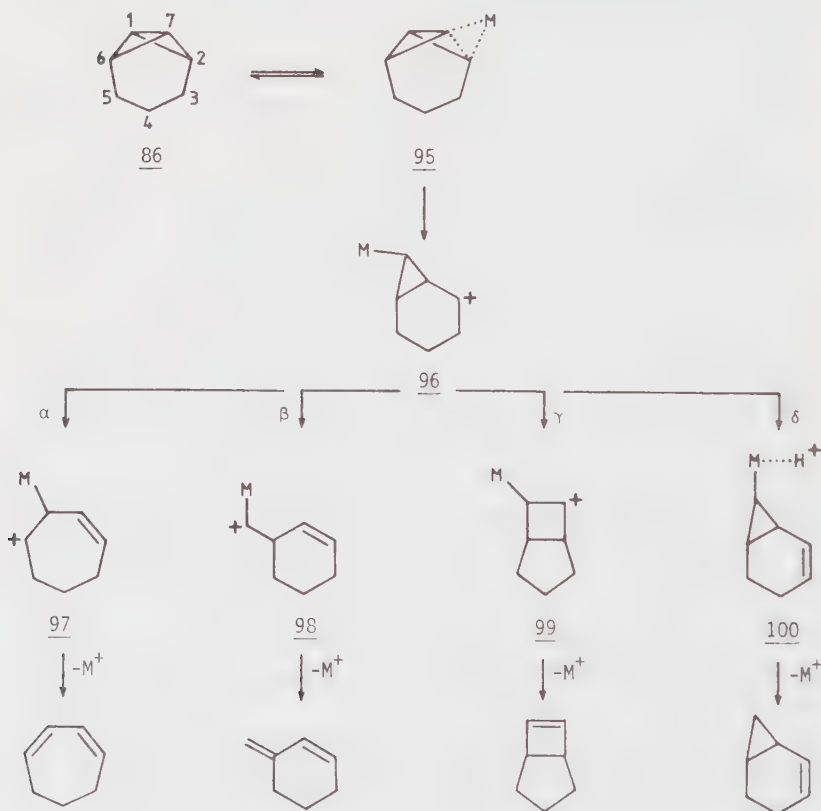
Diese Erkenntnisse favorisieren den in Weg a) beschriebenen Prozeß einer geminalen Hydrierung, der geeignet erscheint, die vorliegenden Ergebnisse befriedigend zu interpretieren.

Das in Anwesenheit von Pd beobachtete geringfügige Auftreten von 3,6-Bismethylcyclohexen (94) veranlaßte uns, dem Verhalten von 7 gegenüber einer Übergangsmetallinduzierten Isomerisierung eine genauere Betrachtung zu widmen.

Es häufen sich in letzter Zeit die Beispiele, daß bei gespannten Ringssystemen topologisch gehinderte und symmetrieverbotene Reaktionen durch bestimmte Metallionen katalysiert werden können¹⁰⁰⁾. Untersuchungen zur Öffnung von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten gehen, neben anderen Autoren¹⁰¹⁾, hauptsächlich auf Paquette^{99,102)} und Gassmann¹⁰³⁾ zurück. Kinetische Studien, Messungen von Gleichgewichtskonstanten und Deuteriumisotopeneffekte weisen darauf hin, daß in solchen Reaktionen Bicyclobutan-Metall-Komplexe mit Sicherheit als Zwischenstufen auftreten. Der primäre Bruch einer peripheren Bindung erfolgt durch oxidative Einschiebung des Metalls in eine der "Gegenkanten" und anschließende

Öffnung des koordinierten Cyclopropylmethylkations 95 (Schema 16). Das Beispiel des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (86) verdeutlicht in Schema 16 die vier Isomerisierungsmöglichkeiten des resultierenden Kations 96, die man nach einer von Paquette⁹⁹⁾ eingeführten Konvention als α -, β -, γ - und δ -Umlagerung bezeichnet.

Schema 16



Die Messung von Reaktionsenthalpien bestätigte die empirische Feststellung einer starken Bevorzugung von α - und β -Umlagerung gegenüber der

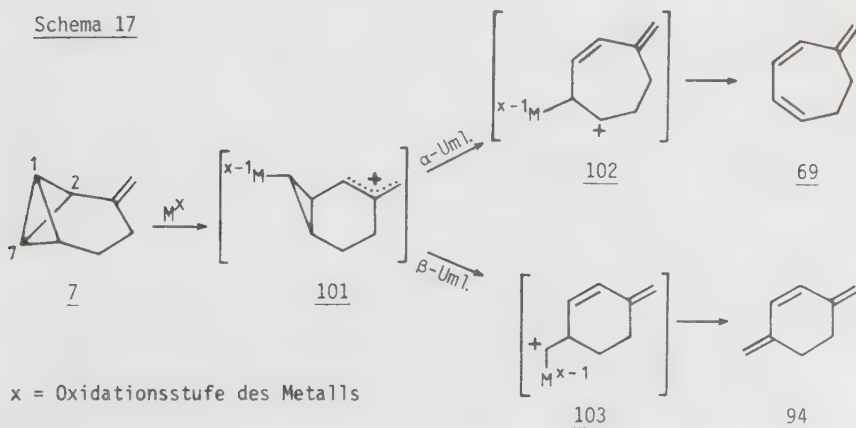
γ - bzw. δ -Alternative, während die Differenzierung zwischen α - und β -Typ eine starke Abhängigkeit von der Anzahl und Anordnung vorhandener Substituenten aufweist. Aus einer Stabilitätsbetrachtung der intermediären Kationen folgt, daß Substituenten an C^2 und C^6 von 86 die Neigung des Molekülgerüsts zur Spaltung der Bindungen C^1C^2 und C^6C^7 ("Gegenkanten") verstärken, während umgekehrt Ringsubstitution an den Brückenkopfaten (C^1, C^7) den Bruch der mittleren Bindung und einer Kante begünstigen.

Burger und Mazenod⁹⁸⁾ konnten am Beispiel des Benzvalens nachweisen, daß Metalle auch in der Oxidationsstufe 0 zur Induktion von Skelettumlagerungen stark gespannter Moleküle befähigt sind. In Abhängigkeit von der Natur des Metalls tritt α - oder β -Isomerisierung ein.



Diese Erläuterungen ermöglichen folgende Voraussagen für das Verhalten von 7: Aufgrund der exo-Methylensubstitution sollte nach primärer Metallkomplexierung die Öffnung des $C^1C^2C^7$ -Cyclopropylrings zum allylstabilisierten Bicyclo[4.1.0]-kation 101 führen.

Schema 17



Während eine anschließende α - oder β -Umlagerung 69 bzw. 94 ergibt, ist die weitere Beteiligung des γ - oder δ -Typs auszuschließen. Die γ -Variante erzeugt durch Wagner-Meerwein-Umlagerung ein energetisch ungünstiges sekundäres Kation ($\approx$ 99), die δ -Alternative ist aus strukturellen Gründen nicht möglich. Die Verwendung verschiedener Metalle sollte eine Überprüfung der Burger'schen Benzvalenergebnisse⁹⁸⁾ am System 7 ermöglichen.

Tabelle 13 bestätigt in idealer Weise die getroffenen Mutmaßungen. Abgesehen von einem geringen Anteil ausschließlich thermischen Ursprungs entsteht, wie erwartet, kein bicyclisches γ -Umlagerungsprodukt.

Tabelle 13: Metallinduzierte Umlagerungen von 7

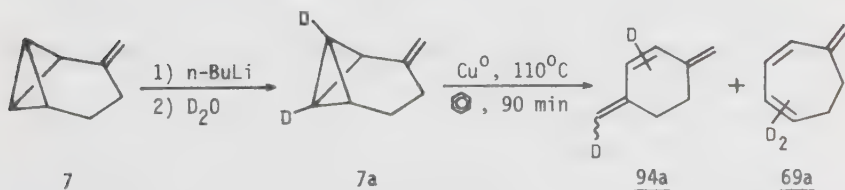
Metall	Reaktionsbedingungen	Abs.- ausb. ^{a)}	Produkte [%]				
			<u>7</u>	<u>6</u> ^{b)}	<u>69</u>	<u>94</u>	<u>104</u> ^{c)}
Ag ⁺	AgBF ₄ , 25°C, n-Heptan, 1,0 h	50-60	38,6	-	61,4	-	-
	" , " , Benzol , "	72	-	-	100	-	-
	" , " , " , 0,5 h	80	-	-	100	-	-
	AgClO ₄ , " , " , 1,5 h	82	0,4	-	99,6	-	-
Cu ⁰	25°C, n-Heptan, 1,0 h	>95	100	-	-	-	-
	75°C, " , "	>95	98,1	-	0,2	1,2	0,5
	100°C, " , "	>95	14,8	0,5	14,3	69,9	0,3
	120°C, " , "	>95	0,2	1,2	22,5	73,7	1,7
	75°C, Benzol , "	>95	95,9	-	0,3	3,6	0,2
	110°C, " , 1,5 h	>95	0,2	1,7	17,0	80,6	-
Pd ⁰	Pd/C, 25°C, n-Heptan, 0,1 h	>95	99,0	-	0,2	0,8	-
	" , " , " , 1,5 h	60	85,6	-	2,6	11,7	0,1
	" , 110°C, " , 1,0 h	15-20	1,0	0,9	1,0	18,7	78,4

- a) bestimmt mit Hilfe eines internen Standards; Angabe in [%];
b) Vergleich mit der Thermolyse von 7 (Kap. 4.3) zeigt, daß die hier gefundenen Anteile an 6 der thermischen Bildungsgeschwindigkeit in Lösung entsprechen.
c) 104 (p-Xylol) resultiert aus einer katalytischen Isomerisierung von 94.

Die bei Ag^+ -Katalyse beobachtete alleinige Bildung von 69 entspricht ebenfalls der Erwartung^{102a)}, denn 7 besitzt weder in C^1 - noch in C^7 -Position einen das Kation 103 stabilisierenden Substituenten. Warum führt aber die Katalyse von Cu^0 oder Pd^0 zur starken Bevorzugung einer β - ($\rightarrow$ 94) gegenüber einer α -Umlagerung ($\rightarrow$ 69)?

Nimmt man an, daß die Selektivität dieser Reaktionen durch die Stabilität der kationischen Zwischenstufen 102 bzw. 103 bestimmt ist, erscheint es sinnvoll, diese Stabilität in Abhängigkeit der Elektronenaffinitäten der Metalle zu betrachten. Bei geringer Elektronenaffinität, z.B. bei Pd^0 oder Cu^0 , ist die Struktur 103 gegenüber 102 begünstigt, da das Metall in 103 Elektronen direkt über die Metall-Kohlenstoffbindung in das leere p-Orbital abgeben kann ("back-donation"-Effekt¹⁰⁴⁾). Katalysatoren mit hoher Affinität (z.B. Ag^0 oder Ag^+) fungieren dagegen als Elektronenakzeptoren und bevorzugen ein β -Carbeniumion 102, das äquivalent ist einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung¹⁰⁵⁾, also eine höhere Elektronendichte am Metall besitzt als 103. Die elektronischen Eigenschaften der Metalle sind demnach verantwortlich für die unterschiedlichen Stabilisierungsarten der kationischen Zwischenstufen bzw. das Verhalten von 7.

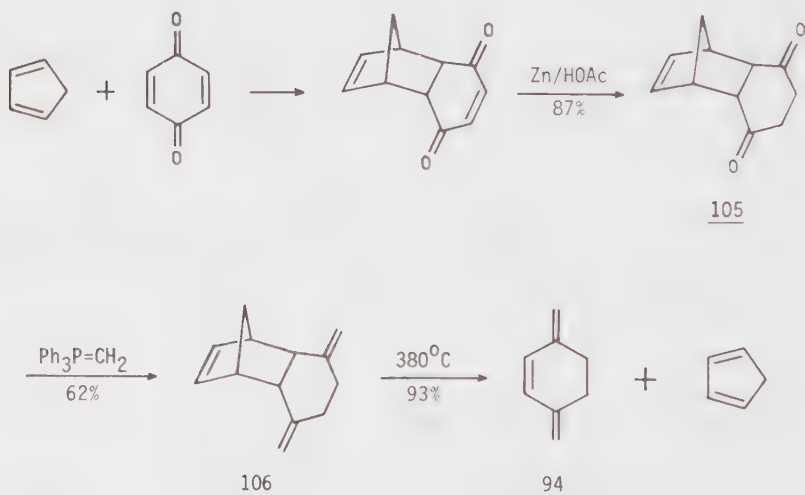
Die Reaktion von Cu mit spezifisch C^1 - und C^7 -dideuterierter Ausgangsverbindung (7a), die infolge hoher Acidität der Brückenkopfwasserstoffe durch zweimaligen basischen H-D-Austausch gut zugänglich war, führte zu 94a und 69a im Verhältnis 4 : 1.



^1H -NMR-spektroskopisch ließ sich in 94a die Deuteriummarkierung einer exo-Methylen- und einer endocyclischen Doppelbindungsposition zuordnen, während in 69a die endocyclische Dieneinheit dideuteriert war.

Die übergangsmetallkatalysierten Umlagerungsprodukte wurden gaschromatographisch und teilweise ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Substanzen identifiziert (69: s. Kap. 3.2). Zur Darstellung von 94 benutzten wir nicht die in der Literatur beschriebenen Methoden von Benson und Lindsey¹⁰⁶⁾ sowie Bailey und Barclay¹⁰⁷⁾, denn erstere beinhaltet eine mit mäßigen Ausbeuten verlaufende Trimerisierung von Acetylen und Allen mit Hilfe eines nur schwer zugänglichen Nickel-Katalysators, die zweite Alternative dagegen verläuft, ausgehend von Terephthalsäuredimethylester, immerhin über 11 Reaktionsschritte. Stattdessen führte eine Retro-Diels-Alder-Dissoziation eines entsprechenden Cyclopentadienaddukts zu schnellerem Erfolg (Schema 18).

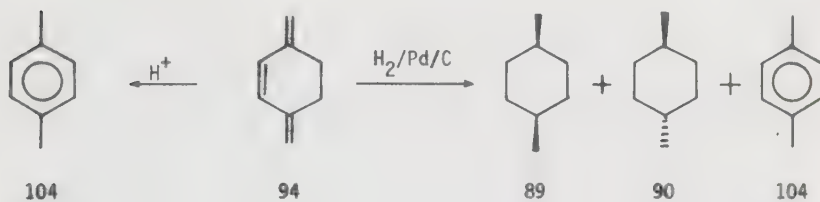
Schema 18



Das Addukt¹⁰⁸⁾ aus Cyclopentadien und 1,4-Benzochinon ergab durch Reduktion und anschließende Wittig-Olefinierung 106, aus dem sich im Injektor des Gaschromatographen 94 in guter Ausbeute abspalten ließ. Die spektralen Daten beweisen durch drei Singulets im ^1H -NMR-Spektrum (C_{2v} -Symmetrie) bei $\delta = 2,34, 4,67$ und $5,92$ ppm und langwellige, intensive

Absorption im UV-Bereich ($\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$, $\epsilon = 21600$) eindeutig die Struktur von 94.

Charakteristisch für die Empfindlichkeit des Triens 94 ist sein Verhalten gegenüber katalytischen Einflüssen. Während bei Übergangsmetallumlagerungen nur teilweise Isomerisierung zu p-Xylol (104, Tab. 13, S. 66) auftrat, verursachte Trifluoressigsäure, neben erheblicher Polymerisation, spontane Aromatisierung. Die Hydrierung von 94 zeigte die erwartete Bildung von cis- und trans-1,4-Dimethylcyclohexan (ca. 1:2), wobei allerdings auch als Folge der Katalysatoranwesenheit zu ca. 40% p-Xylol entstand, das seinerseits nur langsam zu 89 und 90 weiterhydriert wurde:



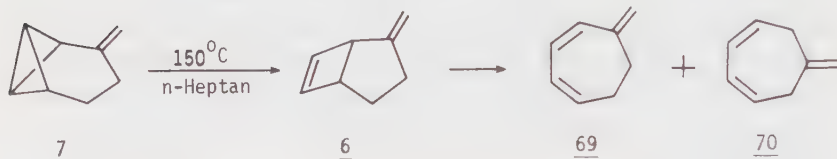
4.3 Thermolysen

Über thermische Reorganisationsprozesse endo-endo'-überbrückter Bicyclobutane ist bis heute wenig bekannt, vor allem Untersuchungen in der Gasphase sind äußerst spärlich. Daher entschlossen wir uns, Thermolysen des 3-Methylenbicyclo[4.1.0.^{2,7}]heptans (7) sowohl in Lösung als auch in der Gasphase durchzuführen. Überraschenderweise fand man in Abhängigkeit vom Medium eine unterschiedliche Produktzusammensetzung.

4.3.1. Thermolyse von 7 in Lösung

Thermolyseversuche von 7 in n-Heptan bei 150°C zeigten die Bildung von 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6) als einzigem Produkt. Die nach

ca. drei Halbwertszeiten mit einem Anteil < 2,5% auftretenden Methylen-cycloheptadiene 69 und 70 werden ausschließlich in einer thermischen Folgereaktion aus 6 gebildet, wie ein Vergleich mit der Geschwindigkeit der Abnahme der bicyclischen Verbindung 6 (Kap. 3.2) ergab.



Kinetische Messungen wurden im Temperaturbereich von 123⁰-153⁰C durchgeführt, wobei 7 als ca. 5%ige Lösung in n-Heptan in einem thermostatisierten Ölbad bis zu jeweils 2-3 Halbwertszeiten umgelagert wurde. Mit Toluol als internem Standard konnten, innerhalb der Analysengenauigkeit, Substanzverluste ausgeschlossen werden. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ließen sich durch zeitliche Verfolgung der Abnahme von 7 folgende Geschwindigkeitskonstanten berechnen:

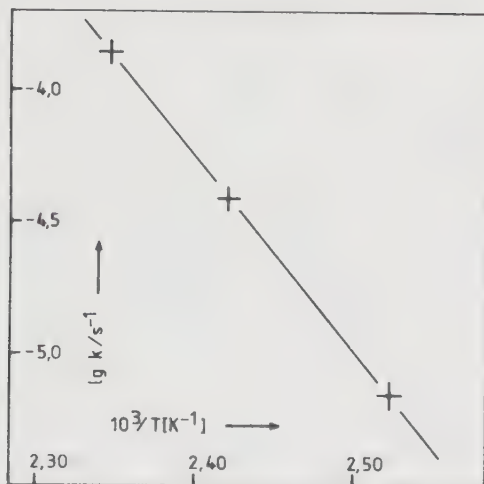
Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten für 7 → 6 in n-Heptan

T [°C]	k x 10 ⁵ [s ⁻¹]
123,3	0,7136 ± 0,0078
140,1	3,910 ± 0,021
153,1	13,87 ± 0,036

Die Umlagerung gehorcht streng einer Reaktion 1. Ordnung, was der lineare Konzentrationsverlauf im ln c-t-Diagramm verdeutlicht. Daraus ergibt sich als Arrhenius-Gerade (Abb. 10):

$$\begin{aligned}
 \lg k/s^{-1} &= 13,27 \pm 0,17 - (33,41 \pm 0,32 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10 \\
 &= 13,27 \pm 0,17 - (139,78 \pm 1,32 \text{ kJ/mol})/RT \ln 10
 \end{aligned}$$

Abb. 10: Arrhenius-Diagramm 7 → 6



Ein Vergleich mit der "Transition State Theory" liefert:

$$\Delta H_{139}^{\ddagger} = 32,59 \pm 0,32 \text{ kcal/mol} = 136,35 \pm 1,32 \text{ kJ/mol}$$

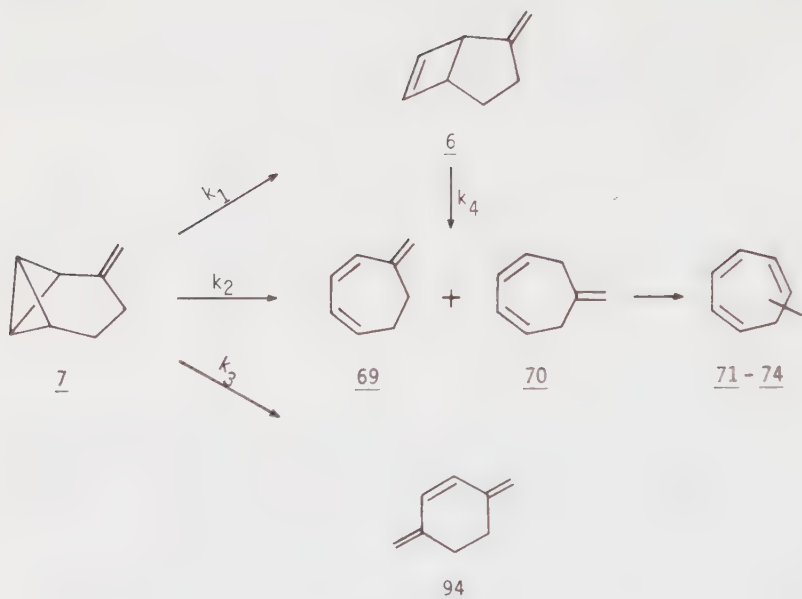
$$\Delta S_{139}^{\ddagger} = -0,47 \pm 0,77 \text{ cal/mol}\cdot\text{K} = -1,97 \pm 3,22 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G_{139}^{\ddagger} = 32,78 \pm 0,64 \text{ kcal/mol} = 137,15 \pm 2,68 \text{ kJ/mol}$$

4.3.2. Thermolyse von 7 in der Gasphase

Im Temperaturbereich von 123-173°C bildeten sich bei der Thermolyse von 7 in der Gasphase nicht nur das bicyclische Isomere 6, sondern die Methylencycloheptadiene 69 und 70 sowie das 3,6-Bismethylencyclohexen (94) (Schema 19). Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch gaschromatographischen Retentionszeitenvergleich auf mehreren Säulen unterschiedlicher Polarität mit authentischem Material sowie für 69 und 94 auch durch ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der durch präparative Thermolyse aus 7 zugänglichen Verbindungen.

Schema 19



Der Anteil an 69 und 70 im Produktgemisch ist jedoch größer als unter den Reaktionsbedingungen als Folgeprodukte von 6 zu erwarten ist.

Es erhebt sich an dieser Stelle die Frage, inwieweit der erhöhte Anteil an 69 und 70 und die unerwartete Anwesenheit von 94 thermischen Ursprungs sind, zumal beide Verbindungen als potentielle metallkatalysierte Folgeprodukte des empfindlichen Edukts 7 bekannt sind (Kap. 4.3). Mit Sicherheit kann ein katalytischer Prozeß nicht ausgeschlossen werden; es sind aber folgende Argumente, die eine wesentliche Beteiligung derartiger Einflüsse unwahrscheinlich machen:

- 69 und 94 werden nur bei den Thermolysen von 7 in der Gasphase beobachtet, nicht aber in Lösung, in der in einigen Beispielen ein katalytischer Einfluß auftrat^{85b)}.
- Die Untersuchungen in zwei verschiedenen, voneinander vollkommen unabhängigen, apparativen Systemen ergaben eine genaue Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Abnahmegeschwindigkeit

von 7 als auch bezüglich der Produktzusammensetzung.

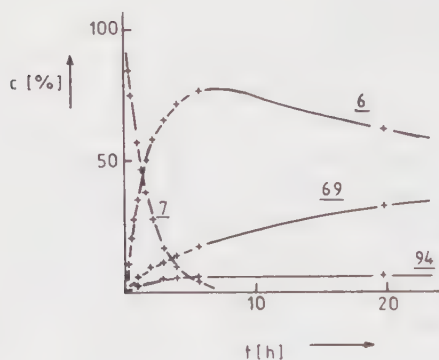
- c) Die Ringöffnung der Bicyclobutaneinheit in 7 gehorcht bei allen Temperaturen streng einem Zeitgesetz 1. Ordnung, was nicht auf katalytische Reaktionen hinweist.
- d) Umsetzung von 7 mit AlCl_3 in Dioxan oder CF_3COOH in CCl_4 sowie n-Heptan zeigten nur im Fall der Lewis-Säure die partielle Anwesenheit von 69, während der größte Teil, bzw. mit Trifluoressigsäure die gesamte Substanz, keine monomeren Kohlenwasserstoffe bildete. Unabhängige Kontrollversuche ergaben zwar, daß auch 69 und 94 bei Behandlung mit CF_3COOH größtenteils polymerisierten, daneben konnten aber für 69 20% Methylcycloheptatriene (vorwiegend 72) und für 94 12% p-Xylol (104) identifiziert werden. Bei der Gasphasenthermolyse von 7 wurden aber weder Substanzverluste noch die Existenz von 72 bzw. 104 mit einem Anteil $> 0,1\%$ festgestellt.
- e) Sämtliche thermische Untersuchungen zeigen ohne Ausnahme ein hinsichtlich der Temperatur- und Druckabhängigkeit in sich konsistentes Verhalten, das mit katalytischen Effekten nicht in Einklang zu bringen ist.

Das geringfügige Auftreten der Methylcycloheptatriene 71 - 74 kann wiederum (s.a. Kap. 3.3) durch glaswandkatalysierte 1,3-H-Wanderung in 69 bzw. 70 mit anschließenden isomerisierenden 1,5-Wasserstoffverschiebungen interpretiert werden. Der summarische Anteil von 71 - 74 betrug in den für die Thermolyse von 7 relevanten Zeiträumen weniger als 0,2%.

Eine Langzeitthermolyse von 7 bei $162,9^\circ\text{C}$ ließ auch nach 80-90 Halbwertszeiten keine weiteren Produkte erkennen. Während nach dem vollständigen Verschwinden der Ausgangssubstanz 7 der Anteil an 94 konstant blieb, nahmen 69 und 70 auf Kosten von 6 zu. Diesen Sachverhalt verdeutlicht Abb. 11, in der der Konzentrationsabnahme von 7 die Zunahme der Umlagerungsprodukte gegenübergestellt ist. Die hier nach Abwesenheit von 7 beobachtete Bildungsgeschwindigkeit von 69 aus 6 stimmte mit den kinetischen Daten von 6 (Kap. 3.2) überein.

Die relative Produktzusammensetzung erwies sich innerhalb des Intervalls von $123-173^\circ\text{C}$ als sowohl temperatur- wie auch druckabhängig. Tabelle 15, die auszugsweise einige Daten der Produktverteilungen wiedergibt, demonstriert recht anschaulich, daß durch Variation dieser beiden

Abb. 11: Thermolyse von 7 bei 162,9°C



Parameter jeder der in Schema 19 mit k_1 , k_2 und k_3 bezeichneten Reaktionsalternativen zur Priorität zu verhelfen ist.

Tabelle 15: Thermolysen von 7 in der Gasphase

						
T [°C]	P [Torr] ^{a)}	t [h]	<u>7</u>	<u>6</u>	<u>69</u>	<u>94</u>
123,75	ca. 0,001	69,5	27,7	20,5	15,8	36,1
	0,4	126,0	18,3	54,6	7,2	19,9
153,68	ca. 0,001	7,0	25,6	28,7	37,8	7,9
	ca. 0,01	"	24,1	36,1	33,8	6,0
	ca. 0,04	"	20,0	53,4	18,1	8,4
	0,2	6,0	24,6	60,2	11,0	4,1
	2,1	7,0	20,6	68,2	7,4	3,9
	3,9	"	20,9	68,7	6,9	3,4
172,77	0,3	1,5	16,2	66,1	15,2	2,4

a) Die angegebenen Druckbereiche stellen Mittelwerte dar, soweit es sich um kontinuierliche Probenentnahme handelt.

Die beobachteten Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Der Anteil von 6 ist bei konstantem Druck nur geringfügig abhängig von der Temperatur.
- b) Die Summe von 69 und 94 ist bei konstanter Temperatur umso höher, je niedriger der Druck ist.
- c) Das Verhältnis 69/94 sinkt von >1 bei hoher Temperatur (ca. 6,5 bei 173°C) auf <1 bei tiefer Temperatur (ca. 0,35 bei 124°C).

Trotz dieser offensichtlich erheblichen Druck- und Temperaturabhängigkeit der quantitativen Produktverteilung wies die Geschwindigkeit der Gesamtabnahme von 7 durch exakte Geraden im logarithmischen Konzentration-Zeit-Diagramm auf eine Reaktion 1. Ordnung hin. Im Bereich von $123\text{--}173^{\circ}\text{C}$ wurden bei Anfangsdrücken von 0,3–0,5 Torr sechs Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 16) bestimmt, wobei die Thermolysen bis zu einem Umsatz von 75–85% des Startmaterials verfolgt wurden. Mit Toluol als internem Standard konnten Substanzverluste ausgeschlossen werden.

Tabelle 16: Geschwindigkeitskonstanten für $7 \rightarrow 6$, 69, 94

$T [^{\circ}\text{C}]$	$k \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$
123,75	$0,3742 \pm 0,0012$
133,82	$1,045 \pm 0,0050$
143,46	$2,438 \pm 0,0045$
153,68	$6,540 \pm 0,013$
162,91	$16,07 \pm 0,121$
172,77	$33,63 \pm 0,045$

Eine Variation des Anfangsdrucks zwischen ca. 0,01 und 4 Torr hatte keinen signifikanten Einfluß auf die Geschwindigkeit. Versuche mit beigemischtem Propen ergaben keine zusätzlichen Produkte und veränderten ebensowenig die Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 17).

Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten für 7 bei 153,68°C

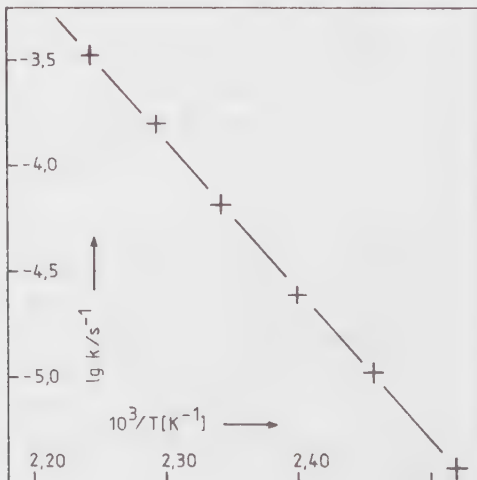
P [Torr] ^{a)}	Zusatz	k x 10 ⁵ [s ⁻¹]
0,01	-	5,654 ± 0,027 ^{b)}
0,04	-	6,399 ± 0,021
0,2	-	6,540 ± 0,013
2,1	n-Pentan	6,237 ± 0,030
3,9	Propen	6,197 ± 0,050

- a) Mittelwert der gemessenen Drücke
 b) Im extrem niedrigen Druckbereich wurden, auch bei anderen Temperaturen, gerinfügige Abweichungen in den Abnahmegeschwindigkeiten von 7 festgestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Abnahme von 7 läßt sich durch folgende Arrhenius-Gleichung (Abb. 12) beschreiben:

$$\begin{aligned} \lg k/s^{-1} &= 12,48 \pm 0,23 - (32,54 \pm 0,44 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10 \\ &= 12,48 \pm 0,23 - (136,14 \pm 1,82 \text{ kJ/mol})/RT \ln 10 \end{aligned}$$

Abb. 12: Arrhenius-Diagramm von 7 → 6, 69, 94



Die zugehörigen Aktivierungsparameter lauten:

$$\Delta H_{148}^{\ddagger} = 31,70 \pm 0,44 \text{ kcal/mol} = 132,64 \pm 1,82 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{148}^{\ddagger} = -4,09 \pm 1,03 \text{ cal/mol}\cdot\text{K} = -17,11 \pm 4,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G_{148}^{\ddagger} = 33,42 \pm 0,88 \text{ kcal/mol} = 139,83 \pm 3,64 \text{ kJ/mol}$$

Vergleicht man die Abnahmekinetik von 7 in Lösung mit den Ergebnissen in der Gasphase, so stellt man eine deutliche Verlangsamung der Isomerisierungsgeschwindigkeiten bei der Gasphasenthermolyse fest, eine Tatsache, die häufig bei unimolekularen Reaktionen anzutreffen ist. Da aber das Geschwindigkeitsverhältnis $k_v = k_{\text{Lsg.}}/k_{\text{Gasph.}}$ von 2,0 bei der tiefsten Temperatur auf 2,4 bei 173°C ansteigt, ergibt sich für die Aktivierungsenergie in Lösung der höhere Wert. Weiterhin bemerkenswert ist die unterschiedliche Produktbildung: Während in Lösung nur das bicyclische Isomer 6 entsteht, treten in der Gasphase daneben die Methylencycloheptadiene 69 und 70 sowie das Bismethylencyclohexen 94 auf.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die thermische Strukturisomerisierung des 3-Methylentricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (7) befindet sich bezüglich der Aktivierungsparameter im Rahmen der erwarteten Größenordnung, wenn man zum Vergleich die bisher bekannten Daten gesättigter und ungesättigter endo-endo'-überbrückter Bicyclobutane heranzieht (Tab. 18).

Stellt man der in Lösung gemessenen Aktivierungsenergie von 7 den Wert des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (86) gegenüber, läßt sich die aus der exo-Methylensubstitution resultierende energetische Absenkung zu 5,4 kcal/mol bestimmen. Die Differenz sollte - zunächst einmal unabhängig vom Mechanismus - auf einem den Übergangszustand stabilisierenden konjugativen Einfluß der Doppelbindung beruhen. Die innerhalb der Schwingungsbreiten identischen Aktivierungsenergien für 7 und 87 veranschaulichen die vergleichbare stabilisierende Wirkung von der exo- oder endocyclischen Natur der Doppelbindung.

Tabelle 18: Kinetische Parameter der Thermolyse von Bicyclobutan-Systemen

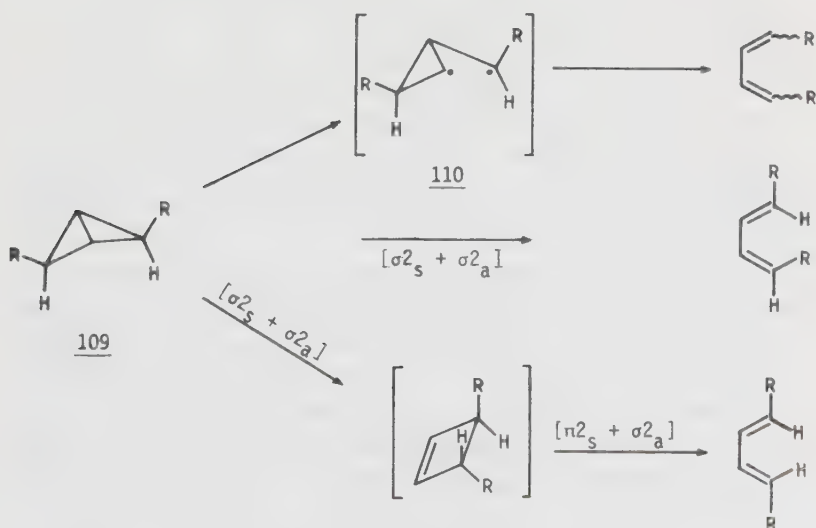
Edukt	Produkt	E_a [kcal/mol]	$\lg A/s^{-1}$	Lit.
 <u>105</u>		41,4 (Gasph.) 40,6 (")	14,5 14,0	109 110
 <u>106</u>		21,5 (ber.) 26,7 (Lös.)	- 13,7	111a 111b
<u>107</u> 		41,7 (Lös.)	13,6	85b
<u>108</u> 	<u>79</u> 	38,5 (Lös.)	13,7	85b
<u>86</u> 	<u>78</u> 	38,8 (Lös.)	13,2	85b
<u>7</u> 	<u>6</u> 	33,4 (Lös.)	13,3	diese Arb.
<u>7</u> 	 <u>6</u>  <u>69</u>  <u>94</u> 	32,5 (Gasph.)	12,5	"
<u>87</u> 	<u>79</u> 	32,4 (Lös.)	13,6	85b

Die Häufigkeitsfaktoren der überbrückten Bicyclobutane, in deren Reihe sich der in Lösung gemessene Wert für 7 von $\lg A = 13,3 s^{-1}$ tadelloos einfügt, sind um ca. eine Zehnerpotenz kleiner als der des Bicyclobutans (105). Der Unterschied der Frequenzfaktoren ist Ausdruck des starren Übergangszustandes in den tricyclischen Systemen, die infolge der

geometrisch fixierten endo-endo'-Substitution weniger Freiheitsgrade besitzen.

Bevor mögliche Alternativen zur Erklärung der strukturellen Isomerisierungen erörtert werden, sei kurz der aktuelle Stand der Diskussion über dieses Thema zusammengefaßt. Die thermische Umwandlung des Bicyclobutans 109 zum 1,3-Butadien (Schema 20) kann sowohl als stufenweise über ein Diradikal verlaufende Reaktion als auch über einen pericyclisch erlaubten $[\sigma 2_s + \sigma 2_a]$ -Prozeß mit entsprechender stereochemischer cis-trans-Konsequenz formuliert werden. Daneben kommt noch eine, bis heute allerdings experimentell nicht nachgewiesene, ebenfalls symmetrieerlaubte Reaktionsfolge mit intermediärer Bildung eines trans-3,4-substituierten Cyclobutens und anschließende konrotatorische Ringöffnung in Frage¹⁾.

Schema 20



Die Untersuchungen von Closs und Pfeffer¹¹²⁾ an spezifisch in C²- und C⁴-Position methylsubstituierten Bicyclobutanen schienen Klarheit über diesen Sachverhalt zu bringen, da ihre stereochemischen Resultate nur

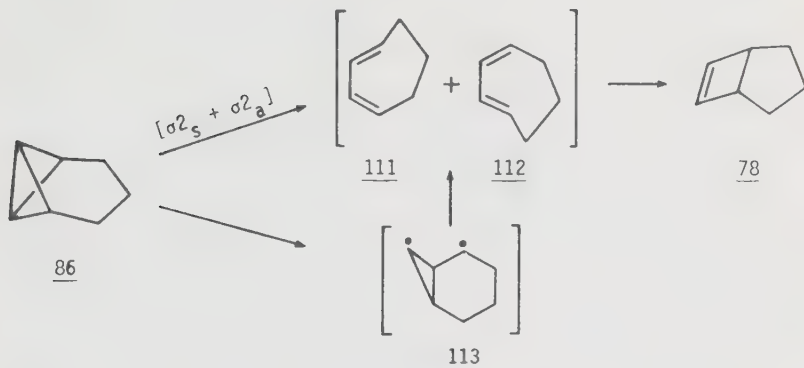
mit einer einstufigen Synchronreaktion in Einklang zu bringen waren. Die infolge dieser allgemein akzeptierten $[\sigma 2_s + \sigma 2_a]$ -Reaktionsweise verstummte Diskussion gelangte zu neuem Interesse durch einen kürzlich von Dewar und Kirschner¹¹³⁾ postulierten stereoselektiven, aber nicht konzertierten Mechanismus. Nach MINDO/2-Berechnungen sollte ein symmetrie-kontrollierter Prozeß eine höhere Aktivierungsenergie besitzen als die experimentell bestimmten ca. 41 kcal/mol für 105. Außerdem erschien ihnen eine Differenz von ca. 8 kcal/mol für den Unterschied zwischen einer Bicyclobutan- und Cyclobutenringöffnung als zu gering, um den energetisch höheren Aufwand für den simultanen Bruch zweier gegenüber nur einer C-C-Einfachbindung befriedigend zu erklären. Sie schlugen daher als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den Bruch einer der vier lateralen Bindungen in 109 unter Ausbildung eines Diradikals der Struktur 110 vor, wobei ihre theoretischen Berechnungen (MINDO/3 + CI) eine mit den experimentellen Ergebnissen in ausgezeichneter Übereinstimmung stehende Aktivierungsenergie von 40,3 kcal/mol ergaben. Der auffallenden Stereospezifität der Reaktion wird Rechnung getragen, indem der Zwischenstufe 110 als Homomer¹¹⁴⁾ von Edukt und Produkt ein biradikaloider Charakter zugeschrieben wird. Für die Differenz der Aktivierungsenergien für den erlaubten und verbotenen biradikaloiden Weg zum Butadien berechnet Dewar einen Wert von 2,7 kcal/mol. Dieser Unterschied entspricht bei 200°C der experimentell gefundenen Stereoselektivität von 95 zu 5¹¹²⁾.

Die Diskussion um die Ringöffnung von cis-verbrückten Bicyclobutan-derivaten wird ebenfalls kontrovers geführt. Während Jefford und Burger¹¹⁵⁾ für das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (86) eine direkte, über einen Möbius-artigen Übergangszustand verlaufende Umwandlung zum cis-Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (78) favorisieren, halten Wiberg und Szeimies⁸⁶⁾ eine symmetrieerlaubte $[\sigma 2_s + \sigma 2_a]$ -Cycloreversion zum instabilen cis-trans-Cycloheptadien (111 und 112) und anschließenden konrotatorischen Ringschluß zu 78 für wahrscheinlich (Schema 21).

Daneben erwähnen Christl und Mitarbeiter^{85b)} für 86, 87 und 108 auch die Möglichkeit von diradikalischen Zwischenstufen analog 113, die durch konrotatorische Cyclopropylradikalringöffnung über die den Strukturen 111 und 112 entsprechenden cis-trans-Dienen zu den bicyclischen Isomeren

führen sollen. Die unterschiedlichen Aktivierungsparameter werden von den Autoren als Funktion der Stabilität der intermediären Diradikale aufgefaßt.

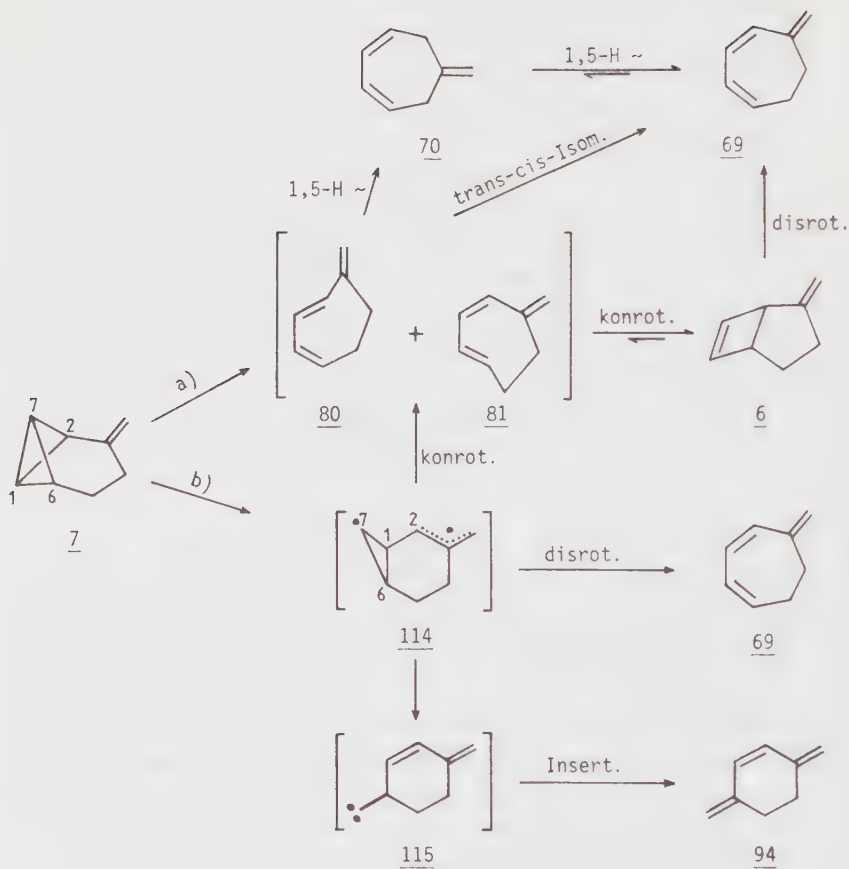
Schema 21



Gegenstand kontroverser Diskussionen ist allerdings der stereochemische Verlauf der Öffnung des Cyclopropylradikals. Während nach Berechnungen von Longuett-Higgins und Abrahamson^{2d)} normalerweise sowohl die konrotatorische als auch die disrotatorische Alternative elektronisch verboten sind, hält Wiberg⁸⁶⁾, einer CNDO-Abschätzung zufolge, unter Berücksichtigung des zweiten Radikalzentrums beide Wege für erlaubt und plädiert für eine nur geringe Energiedifferenz zwischen beiden Möglichkeiten. Hierin liegt auch seine Begründung für die Ablehnung eines diradikalen Verlaufs für die Thermolyse von 86, da dieser zu einem höheren Anteil an cis-cis-Cycloheptadien auf Kosten von 78 führen müßte.

Für die in dieser Arbeit untersuchte tricyclische Verbindung 7 sind hauptsächlich zwei Alternativen zu betrachten, die in Schema 22 mit a) und b) gekennzeichnet sind:

Schema 22



Die orbitalsymmetriekontrolliert zulässige $[\sigma_2^s + \sigma_2^a]$ -Bicyclobutan-
 öffnung unter synchroner Spaltung zweier peripherer Bindungen ergäbe als
 instabile Zwischenstufen *cis-trans*- und/oder *trans-cis*-5-Methylencyclo-
 heptadien (**80** und **81**), die konrotatorisch zu **6** cyclisieren. Das in Lö-
 sung zu geringem Anteil auftretende Methylencycloheptadien **69** läßt sich
 hiernach wahlweise über eine 1,5-H-Verschiebung, aus geometrischen Grün-

den bevorzugt in 80 statt 81 (Kap. 3.3), und anschließender Äquibrierung des nicht konjugierten 70 mit seinem thermodynamisch stabilen Isomeren 69 oder über eine verbotene Disrotation direkt aus 6 erklären. Daneben ist auch eine direkte trans-cis-Doppelbindungsisomerisierung von 80 bzw. 81 zu 69 in Erwägung zu ziehen.

Während dieser konzertierte Mechanismus also in der Lage ist, die in Lösung beobachtete Bildung von 6 widerspruchsfrei zu deuten, besteht keine Möglichkeit, die in der Gasphase auftretende temperatur- und druckabhängige Produktverteilung über den Weg a) darzustellen. Könnte man den in der Gasphase erhöhten Anteil an 69 eventuell noch als Folge vibrationsangeregter Zwischenstufen 80 und 81 mit daraus resultierender energetischer Begünstigung der nachfolgenden 1,5-sigmatropen Wasserstoffumlagerung zu 70 bzw. 69 oder der direkten Isomerisierung 80/81 $\rightarrow$ 69 ansehen, so ist das Entstehen von 3,6-Bismethylen-cyclohexen (94) über 80 und 81 nicht verständlich. Unter der Prämisse einer unkatalysierten Bildung ist nach Schema 22 Verbindung 94 nur über die mit b) skizzierte Sequenz zugänglich, in der die formal als Carben aufzufassende Zwischenstufe 115 durch Insertion in die C^6H -Bindung zum Produkt führt. Das dabei primär durchlaufene Diradikal 114 entsteht aus 7 durch Bruch der C^1C^2 - bzw. C^2C^7 -Bindung, wobei diese aufgrund der potentiellen Allylresonanz gegenüber der lateralen C^1C^6 - und C^6C^7 -Bindungen bevorzugt sein sollte. Neben der schon erwähnten Bildung von 115 durch C^1C^7 -Bruch in 114 führt die disrotatorische Spaltung der C^1C^6 -Bindung zum konjugierten Methylen-cycloheptadien 69. Eine konrotatorische Öffnung des Cyclopropylradikals kann, wiederum über die gespannten cis-trans-Diene 80 und 81, auch das bicyclische Isomere 6 über den Weg b) erklären.

Daß ein Erreichen der Zwischenstufe 114 energetisch nicht unmöglich ist, zeigt eine Abschätzung für die notwendige C^1C^2 - oder C^2C^7 -Bindungsspaltung. Leider kann es sich dabei nur um eine grobe Berechnung handeln, da vor allem die Spannungsenergie des Diradikals 114 nur ungenau zu bestimmen ist. Legt man die Ringspannung des Bicyclo[4.1.0]heptans ($E_S = 30,3 \text{ kcal/mol}^{42)}$) zugrunde, so ist für die als Folge des Allylradikals in 114 erhöhte Ringspannung ein Inkrement zu berücksichtigen, für das näherungsweise der Mittelwert von Methylen-cyclohexan ($E_S = 1,9 \text{ kcal/mol}^{42)}$ und 1-Methylcyclohexen ($E_S = 1,7 \text{ kcal/mol}^{42}$) angesetzt werden kann.

Zur Abschätzung der Spannungsenergie im Edukt 7 bietet sich zum Vergleich das unsubstituierte Grundgerüst 86 an, dessen Ringspannung sich aus der spannungsfreien Bildungsenthalpie (ΔH_f^0 (sp.fr.) = - 22,5 kcal/mol³⁶⁾), der Isomerisierungswärme von 86 zu 3-Methylencyclohexen ($\Delta H = - 30,0$ kcal/mol^{101a)} und der Bildungsenthalpie des 3-Methylencyclohexens ($\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0$ (sp.fr.) = 16,0 kcal/mol³⁶⁾ + $E_S = 2,2$ kcal/mol⁴²⁾) zu 70,7 kcal/mol berechnet. Der Einfluß der Exomethyldoppelbindung auf die Ringspannung in 7 sollte ausreichend durch die Spannungsenergie des Methylencyclohexans ($E_S = 1,9$ kcal/mol⁴²⁾) berücksichtigt sein.

Für den konjugativen Effekt des Methylensubstituenten auf die Stabilisierung des Diradikals 114 kann man, in Ermangelung einer in der Gasphase ermittelten Aktivierungsenergie von 86, näherungsweise die Differenz des in Lösung bestimmten Wertes von 38,8 kcal/mol zu den für 7 gemessenen 32,6 kcal/mol ansetzen, wobei allerdings bei Annahme eines identischen Mechanismus', eine in 113 (Schema 21, S. 81) auftretende Cyclopropylcarbinyll-Radikalstabilisierungsenergie von ca. 3-5 kcal/mol¹¹⁶⁾ beachtet werden muß. Demnach ergibt sich folgende Rechnung:



Inkrement [kcal/mol]

- + 78,2 Bruch einer vierfach alkylsubst. C-C-Bindung¹¹⁷⁾
- 70,7 Ringspannung in Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan
- 1,9 zusätzliche Spannung in 7
- + 30,3 Ringspannung in Bicyclo[4.1.0]heptan
- + 1,8 zusätzliche Spannung in 114
- 9,2-11,2 Allylresonanz der exo-Methylengruppe in 114

26,5-28,5

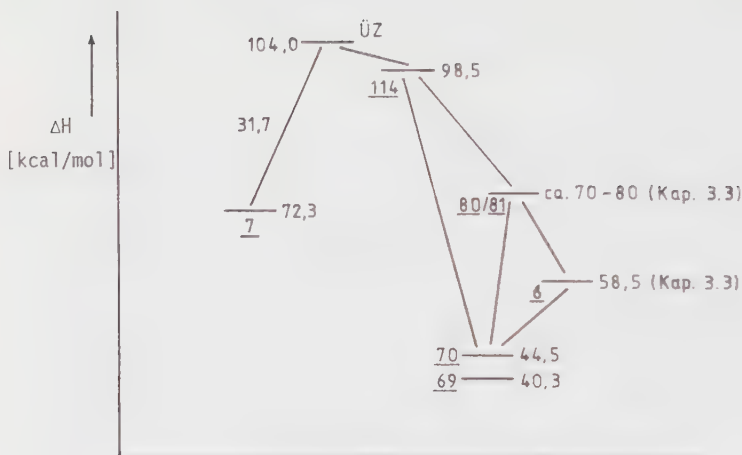
Der so durch Inkrementaddition abgeschätzte Wert ist wohl als untere Grenze anzusehen, da die Ringspannung in 114 infolge des Radikalzentrums an C⁷ sicherlich eher größer ist als die angenommenen 32,1 kcal/mol. Trotzdem zeigt ein Vergleich mit der experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpie von 7 ($\Delta H^\ddagger = 31,7$ kcal/mol) deutlich die energetische Realisierbarkeit des in Schema 22 formulierten diradikalischen Prozesses.

Schließt man sich der Meinung von Dewar und Kirschner¹¹³⁾ an (S. 80), daß für die synchrone Spaltung zweier "Gegenkanten" im Bicyclobutan eine sehr viel höhere Energie als die hier gemessene notwendig sein sollte, berücksichtigt man ferner, daß das Entstehen von 6 auch über die Zwischenstufe 114 vernünftig erklärt werden kann, so reicht es aus, im folgenden nur noch die diradikalische Alternative (Schema 22, Weg b) zu betrachten. Ist eine Zwischenstufe 114 aber auch in der Lage, für die in der Gasphase gefundene druck- und temperaturabhängige Produktverteilung und die in Lösung beobachtete ausschließliche Bildung von 6 eine befriedigende Interpretation zu liefern?

Diese zunächst ungewöhnlichen Befunde lassen sich verstehen, wenn die Umlagerung von 7 über ein schwingungsmäßig angeregtes Diradikal¹¹⁸⁾ 114* formuliert wird. Schätzt man unter Einbeziehen der Spannungsenergien (S. 84) die Bildungsenthalpie von 7 zu 72,3 kcal/mol ($= \Delta H_f^0$ (sp.fr.) = -0,3 kcal/mol³⁶⁾ + $E_S = 72,6$ kcal/mol) und von 114 zu 98,5 kcal/mol ($= \Delta H_f^0$ (sp.fr.) = 66,4 kcal/mol³⁶⁾ + $E_S = 32,1$ kcal/mol) ab, so berechnet sich unter Hinzunahme der Aktivierungsenthalpie von 7 ($\Delta H^\ddagger = 31,7$ kcal/mol) die Überschußenergie eines vibrationsangeregten 114* zu ca. 5,5 kcal/mol.

Nachfolgendes Energieschema verdeutlicht diese Überlegungen. Die angegebenen Bildungsenthalpien sind gleich der Summe spannungsfreier Inkremente nach Benson³⁶⁾ und abgeschätzter Spannungsenergien^{36,42)}:

Schema 23



Gelingt es dem schwingungsmäßig angeregten Diradikal 114^{*} nicht, seine Überschußenergie hinreichend schnell durch Stoß abzugeben, was bei niedrigem Druck in der Gasphase der Fall ist, so sollten prinzipiell andere Folgereaktionen möglich sein als in Lösung, in der bei "unendlichem Druck" schnelle Desaktivierung erfolgt und die Bildung von 6 als einzigem Produkt beobachtet wird.

Unter der Voraussetzung, daß, wie in Schema 22 skizziert, die formale Retrocarben-Zwischenstufe 115 durchlaufen wird, ist die nachfolgende Umlagerung zu 94 durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß Sechsring-Alkylcarbene bei intramolekularen Einschleibungsreaktionen im allgemeinen die β -CH- gegenüber der γ -CH-Bindung bevorzugen¹¹⁹⁾. Das denkbare γ -CH-Insertionsprodukt 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en konnte durch Vergleich mit authentischem Material¹²⁰⁾ ausgeschlossen werden. Eine mögliche Carbenaddition an die endocyclische Doppelbindung⁹⁶⁾ von 115, d.h. Rückreaktion zu 7, kann nur von untergeordneter Bedeutung sein, da sich die thermische Umlagerungsgeschwindigkeit als weitgehend unabhängig vom Druck erwies.

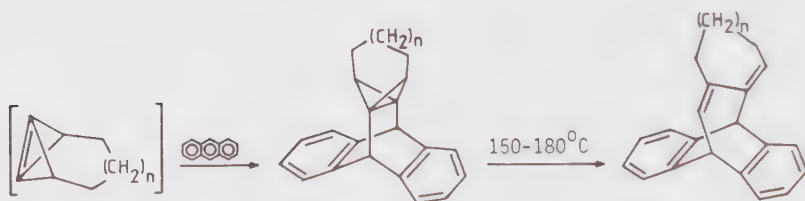
Was noch zu erörtern bleibt, ist die Frage nach der energetischen Erreichbarkeit eines Carbens 115. Leider gibt es keine thermodynamischen Daten für Alkylcarbene, die eine weitgehend korrekte Abschätzung der Bildungsenthalpie von 115 erlauben. Näherungsweise läßt sich diese über eine isodesmische Reaktion von 3-Methylen-6-Methylcyclohexen mit Singulett-Methylen zu 115 und Methan berechnen. Setzt man für die Bildungsenthalpie von $^1\text{CH}_2$: die Summe aus $\Delta H_f^0(^3\text{CH}_2) = \text{ca. } 91 \text{ kcal/mol}^{121)}$ und der Singulett-Triplett-Aufspaltung von $\text{ca. } 9 \text{ kcal/mol}^{121)}$ an, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Bildungsenthalpien von 3-Methylen-6-Methylcyclohexen ($\Delta H_f^0 = 13,0 \text{ kcal/mol}$ [$= \Delta H_f^0(\text{sp.fr.}) = 10,7 \text{ kcal/mol}^{36})$ + $E_S = \text{ca. } 2,3 \text{ kcal/mol}^{42})$ und Methan ($\Delta H_f^0 = -17,9 \text{ kcal/mol}^{36})$ für das Alkylcarben 115 eine Bildungsenthalpie von $\text{ca. } 131 \text{ kcal/mol}$.

Dieser Abschätzung zufolge ist ein Erreichen der Carben-Zwischenstufe 115 auf thermischem Weg wenig wahrscheinlich, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die abgeschätzte Bildungsenthalpie von $\text{ca. } 131 \text{ kcal/mol}$ nicht den stabilisierenden Einfluß eines Alkylrests im Carben 115 gegenüber dem als Berechnungsgrundlage dienenden Singulett-Methylen beinhaltet. Somit muß eine befriedigende mechanistische Deutung des Bismethylen-cyclohexens 94 als ein Reorganisationsprodukt der Thermolyse von 7 weiteren Studien vorbehalten bleiben.

In keinem der bisher bearbeiteten, vergleichbaren Systeme (Tab. 18, S. 78) ist ein zu 94 analoges Methylenalken beobachtet worden. Diese Diskrepanz könnte darauf beruhen, daß alle Untersuchungen der anderen Systeme in Lösung durchgeführt wurden, d.h. unter Bedingungen, die zu einer schnellen Desaktivierung vibrationsangeregter Intermediärprodukte führen sollten. Qualitative Gasphasenuntersuchungen von Wiberg⁸⁶⁾ am Tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (86) bzw. von Christl³²⁾ am Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan (107) fanden im Strömungssystem (hoher Druck) bei hohen Temperaturen statt, also ebenfalls unter Konditionen, die eine formale Retrocarben-Ringöffnung nicht begünstigen.

Die einzigen bekannten Beispiele für eine vergleichbare formale Retrocarbenreaktion bei der thermischen Bicyclo[1.1.0]butan-Fragmentierung sind unseres Wissens nach die kürzlich von Szeimies^{122,123)} beschriebenen Thermolysen von stark gespannten sowohl endo-endo'- als auch brückenkopfüberbrückten Bicyclobutansystemen. Diese konnten als Anthracen-

Abfangprodukte der von den Autoren als kurzlebige Zwischenprodukte postulierten Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en bzw. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en isoliert werden und führten bei Temperaturen von 150-180°C zu Produkten, deren Bildung ebenfalls über einen formalen Retrocarben-Weg mit anschließender Insertion in die β -CH-Bindung unter Ausbildung eines Methylencyclopentens bzw. -cyclohexens formuliert werden kann.



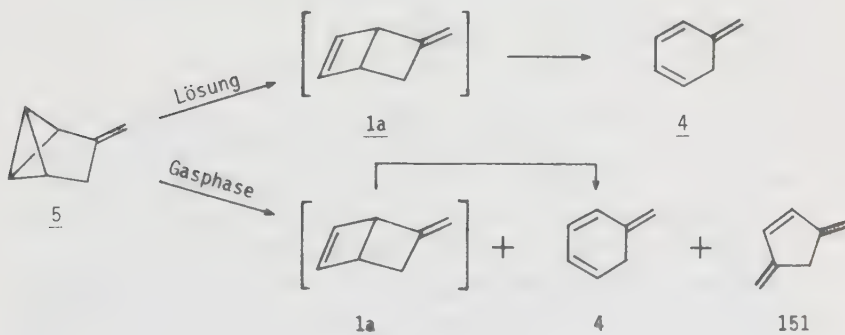
$n = 0$ und 1

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die hier diskutierten Reaktionswege in der Lage sind, das in der Gasphase im Gegensatz zur Thermolyse in Lösung auftretende Produktspektrum zu interpretieren. Zur Klärung der Frage, ob die in der Gasphase beobachteten Verbindungen 69/70 und 94 tatsächlich Folge eines rein thermisch induzierten Umlagerungsprozesses sind und inwieweit die mechanistischen Hypothesen der Realität entsprechen, sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig. Ein Schritt in diese Richtung stellt u.a. das folgende Kapitel dar. Es beschreibt die Versuche zur Synthese des ringverengten 3-Methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (5), das als von der Ringspannung her vergleichbares Analogon zu 7 bei thermischer Belastung eine molekulare Skelettisomerisierung zum 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (4) bzw. 3,5-Bismethylencyclopenten zeigen sollte.

5. Untersuchungen im 3-Methylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-System

3-Methylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (5) ist als potentieller thermischer Vorläufer des 5-Methylen-cyclohexa-1,3-diens (4) für uns von aktuellem Interesse. Anhaltspunkte für das erwartete thermische Verhalten von 5 lassen sich aus den Reaktionen des von Christl^{85b,32)} diskutierten unsubstituierten Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (107) und des in Kap. 4 näher beschriebenen, um eine CH₂-Gruppe reicheren, Systems 7 ableiten.

Schema 24



Berücksichtigung eines den Systemen 86 und 7 (s. Tab. 18, S. 78) ähnlichen, den Übergangszustand stabilisierenden, Effekts der exo-Methylen-Gruppe von ca. 5-7 kcal/mol sollte zu einer Aktivierungsenergie von etwa 35 kcal/mol für 5 führen. Stellt man aber den sich in 107 gegenüber 86 vermutlich stärker auswirkenden Einfluß einer erhöhten Ringspannung durch Einführen eines sp²-Zentrums in Rechnung, sollte E_a eher niedriger als 35 kcal/mol sein.

Die Umlagerung von 7 lieferte in Lösung 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6), das durch konrotatorischen Ringschluß aus den möglicherweise durchlaufenen cis-trans-1,3-Cycloheptadienzwischenstufen 80 bzw. 81 (Schema 22, S. 82) hervorgegangen ist. Ausgehend von 5 dürften analoge cis-trans-1,3-Cyclohexadienzwischenstufen wegen der höheren Ringspan-

nung energetisch noch ungünstiger zu erreichen sein. Überdies wäre ein daraus durch Cyclisierung resultierendes 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a) nicht stabil genug, um unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen isolierbar zu sein, da es sich mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 25 \text{ kcal/mol}$ (s. Abschn. 2.3) in das 5-Methylcyclohexa-1,3-dien (4) umlagert. 4 stellt somit das in Lösung zu erwartende thermische Reorganisationsprodukt von 5 dar (Schema 24).

Bei einer Thermolyse in der Gasphase ist ebenfalls 4 als Hauptprodukt zu erwarten, entweder direkt aus 5 oder über 1a gebildet. Weiterhin liegt aber auch eine Bismethylencyclopenten-Struktur 151 in Analogie zum Auftreten des 3,6-Bismethylencyclohexens bei der Thermolyse von 7 im Bereich des Möglichen. Interessant wäre auch hier, ob sich die Produktverteilung als druck- und temperaturabhängig erweist.

Die bei der Untersuchung des um eine CH_2 -Einheit ringerweiterten Homologen 7 erzielten Resultate sowie die Berücksichtigung bekannter Eigenschaften des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans^{32,96}) erlauben die Prognose, daß Methylendihydrobenzvalen (5) von seiner thermischen Stabilität her keinen Anlaß zu präparativen Schwierigkeiten geben sollte, wohl aber die zu erwartende Empfindlichkeit gegenüber katalytischen Einflüssen. Die den zur Darstellung von 5 zugrundeliegenden Synthesepfanüberlegungen beinhalten diese, für das Verhalten von 5 vorhersehbaren, Schwierigkeiten, was zur Folge hat, daß manche an anderen Stellen benutzten Darstellungsmethoden ähnlicher Systeme infolge einer zu geringen Aussicht auf Erfolg nicht experimentell verfolgt wurden.

5.1. Versuche zur Synthese von 3-Methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan

Für die Synthese von Tricyclo[n.1.0.0^{2,n+3}]-Systemen existieren im Prinzip eine Vielzahl von Möglichkeiten¹²⁴), die hauptsächlich auf katalytisch, thermisch oder photochemisch induzierten Carbeninsertionen bzw. -additionen sowie intramolekularen Substitutionsreaktionen basieren. Infolge der extremen Empfindlichkeit und der damit verbundenen erhöhten Reaktivität der zentralen Bindung¹²⁵) empfiehlt sich, die gespannte Bicyclobutaneinheit erst zum Schluß der Synthesesequenz einzuführen.

Das uns interessierende 3-Methylenbicyclo[3.1.0]^{2,6}hexan (5) ist bisher nur als 1,2,4,5,6-Pentamethylsubstituiertes Derivat bekannt, dessen Darstellung Hogeveen¹²⁶⁾ durch Protonierung-Deprotonierungs-isomerisierung des leicht zugänglichen Hexamethyldewarbenzols bei tiefen Temperaturen gelang. Die dabei angewandten sauren Reaktionsbedingungen und die auftretenden Zwischenstufen gaben keinen Anlaß zur Hoffnung, 5 auf analogem Weg darstellen zu können.

Stattdessen konzentrierten sich die anfänglichen Bemühungen auf eine präparativ wenig aufwendige Synthese, nämlich einer photolytischen Di- π -Methanumlagerung des in Kap. 2 beschriebenen 1a.



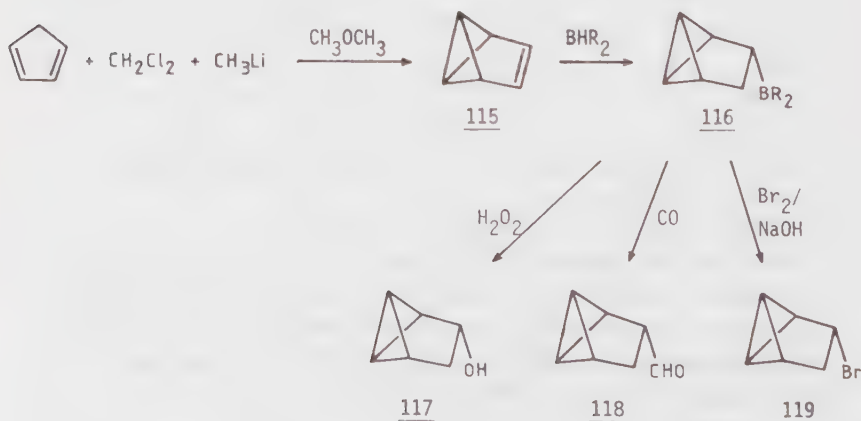
Arbeiten von Zimmermann und anderen Autoren¹²⁷⁾ sowie die von Ipaktschi⁸⁷⁾ erfolgreich durchgeführte acetonsensibilisierte Umlagerung von 1,4,4-Trimethyl-2-methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en zum 1,5,5-Trimethyl-3-methylenbicyclo[4.1.0]^{2,7}heptan hatten gezeigt, daß dieser Photoisomerisierungstyp von 1,4-Dienen durchaus geeignet ist, gespannte polycyclische Verbindungen herzustellen. Im Falle des Diens 1a führte allerdings weder eine Änderung der experimentellen Bedingungen noch die Verwendung von unterschiedlichen Sensibilisatoren und Lösungsmitteln zum gewünschten Produkt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab keine Anzeichen für monomere Kohlenwasserstoffe, es konnten lediglich Polymere isoliert werden.

Als weiterer vielversprechender Zugang zu 5 bot sich das Benzvalen an, das seit der eleganten Synthese von Katz¹²⁸⁾ in einem einstufigen Prozeß leicht erhältlich ist. Die in den letzten Jahren häufiger auftretenden Untersuchungen des chemischen Verhaltens dieses Benzolisolomeren zeigten, daß derartige Umsetzungen sowohl unter Erhalt als auch unter Verlust

des Bicyclobutangerüsts ablaufen können. Während Oxymercurierungen¹²⁹⁾ und Solvolysen¹³⁰⁾ sowie Reaktionen mit Halogenen^{125e)} oder Chlorsulfonylisocyanaten¹³¹⁾ die Öffnung mindestens eines Dreirings nachsichziehen, gelang den Arbeitskreisen von Christl^{28b)} und Meinwald¹³²⁾ die Verwendung der C=C-Doppelbindung in Additionsreaktionen mit Dichlorketen, Dibromcarben und anderen Enophilen unter Vermeidung von Skelettumlagerungen. Hieraus läßt sich als Regel ableiten, daß die Tendenz zur Umlagerung des Benzvalens immer dann groß ist, wenn die Reaktion über polare Übergangszustände verläuft. Da aber konzertierte Cycloadditionen zu 3,4-disubstituierten Systemen führen, erschien uns die Hydroborierung unter schonenden Bedingungen eine geeignete Methode, monosubstituierte Tricyclohexane zu erhalten.

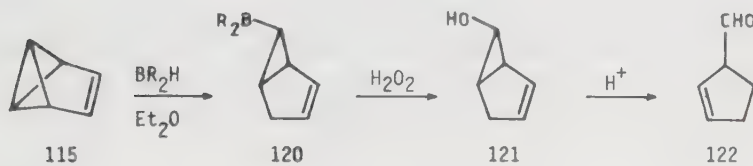
Das von Brown¹³³⁾ ausgefeilte Verfahren hat seinen besonderen Reiz in der Möglichkeit, die primär sich bildende organische Borverbindung durch Variation des Oxidationsmittels in Substrate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen umzuwandeln. Im Falle des Benzvalens (Schema 25) sollte die Verwendung von H_2O_2 ¹³³⁾ zum Alkohol 117, die Umsetzung mit CO und $LiAl(t-BuO)_3$ ¹³⁴⁾ zum Aldehyd 118 und die Reaktion mit Br_2 ¹³⁵⁾ zum Halogenid 119 führen können. Die Verbindungen 117 - 119 sollten sich anschließend in 5 umwandeln lassen.

Schema 25



Diese von uns in Angriff genommenen drei Alternativen waren aber nicht von Erfolg gekrönt. Es konnten keine Produkte der Strukturen 117, 118 oder 119 identifiziert werden. Während die Carbonylierung und Bromierung nicht charakterisierbare Substanzen ergaben, wurde bei der H_2O_2 -Oxidation des Boraddukts nach gaschromatographischer Abtrennung als Hauptprodukt 2-Cyclopentaldehyd (122) isoliert, dessen Identität durch Vergleich mit Literaturdaten¹³⁶⁾ bewiesen wurde. Schema 26 gibt die wahrscheinliche Bildungsweise von 122 an, wobei im ersten Schritt der Boranaddition die Öffnung des Bicyclobutangerüsts erfolgt.

Schema 26



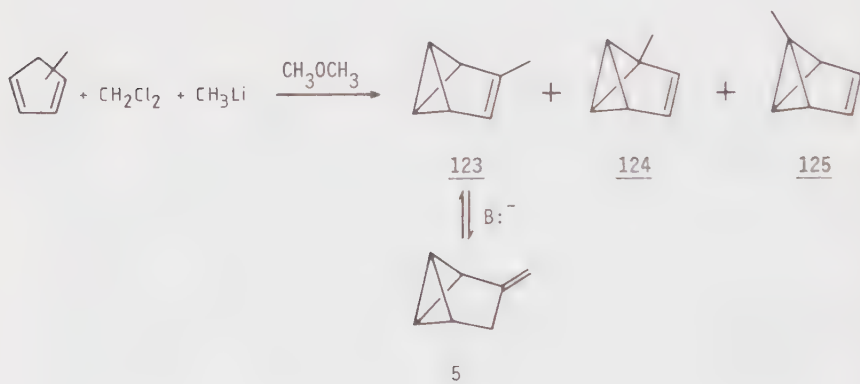
Die Struktur von 120 konnte zwar bei Verwendung eines $\text{BH}_3\text{:THF}$ -Komplexes¹³⁷⁾ oder "in situ" generiertem B_2H_6 als Borierungsagens nicht nachgewiesen werden, das ^1H -NMR-Spektrum des relativ beständigen Primäraddukts aus 115 und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) spricht aber für die Existenz eines Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-derivats. Auch für den Alkohol 121 gibt es IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Hinweise, die nicht vereinbar sind mit der erwarteten Verbindung 117. Leider entzog sich 121 einer genauen Charakterisierung durch leicht eintretende katalytische Isomerisierung zum Aldehyd 122.

Die Hydroborierung von 115 führt auch unter schonenden Bedingungen (9-BBN) nicht unter Strukturverlust zu 116, sondern zu 120, ein Verhalten das recht ungewöhnlich ist, da Literaturangaben^{138,139)} zufolge eine reduktive Spaltung von Cyclopropanringen erst bei Temperaturen oberhalb von 80°C und dann auch nur in nicht etherischen Lösungsmitteln eintreten sollte. Hier scheint die extrem hohe Ringspannung im Benzvalen oder der polare Charakter einer durch primären Angriff an die

C=C-Doppelbindung in 115 entstehenden Zwischenstufe für die bevorzugte Bildung von 120 gegenüber 116 verantwortlich zu sein.

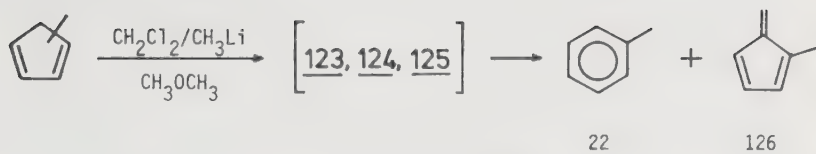
Der nächste Syntheseversuch ging von der Überlegung aus, daß man gemäß Schema 25 bei Verwendung von Methylcyclopentadien statt unsubstituiertem Cyclopentadien zu einem Gemisch der drei Methylbenzvalene 123 - 125 (Schema 27) gelangen sollte, aus dem nach Abtrennung das 3-Methylisomer 123 basenkatalysiert zu 5 isomerisieren sollte.

Schema 27



Falls die basischen Bedingungen nicht eine Öffnung des Bicyclobutansystems nach sich ziehen, sollte das Gleichgewicht 5/123 in Analogie zu 1a/12 (s. S. 5) infolge der geringeren Spannung in 5 auf der Seite der exo-Methylenverbindung liegen.

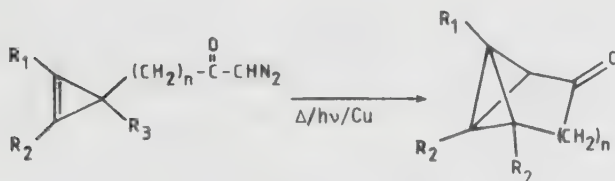
Die experimentelle Überprüfung ergab keinen Hinweis auf das Entstehen der Methylbenzvalene 123 - 125 bei der Reaktion von Methylcyclopentadien mit Methylenchlorid und Methyllithium; stattdessen wurden zwei Substanzen, Toluol und laut ^1H -NMR-Spektrum wahrscheinlich ein ring-substituiertes Methylfulven, eventuell 126, isoliert:



Das Auftreten eines Methylfulvens spricht nicht gegen das intermediäre Durchlaufen der Methylbenzvalene 123 - 125, die jedoch offenbar unter den Bedingungen der Reaktion und Isolierung nicht stabil sind. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Einen gänzlich anderen Einstieg in das überbrückte Bicyclobutangerüst stellen intramolekulare Additionen von α -Ketocarbenen, photolytisch, thermisch oder metallkatalysiert aus α -Diazoketonen darzustellen, an Cyclopropene dar, eine Methode, die einer Reihe von Autoren zur Synthese von tricyclischen Ketonen (Schema 28) diene.

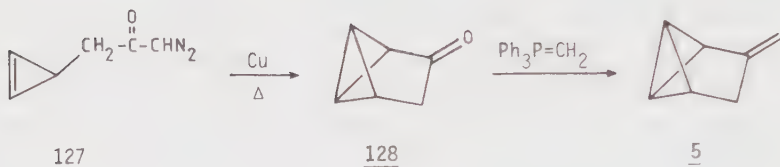
Schema 28



	Lit.
$n = 0; R_1=R_2=\text{CH}_3; R_3=\text{H}$	140
$n = 0; R_1=R_2=\text{Ph}; R_3=\text{H}$	141
$n = 1; R_1=R_2=\text{Ph}; R_3=\text{H}$	142
$n = 1; R_1=R_2=R_3=\text{Ph}$	143

Im Hinblick auf unser Ziel sollte ein Cyclopropenderivat mit $n = 1$ und $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$ in einer analogen Umsetzung zum Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-

hexan-3-on (128) führen, das dann in einer Wittig-Olefinierung 5 ergäbe:

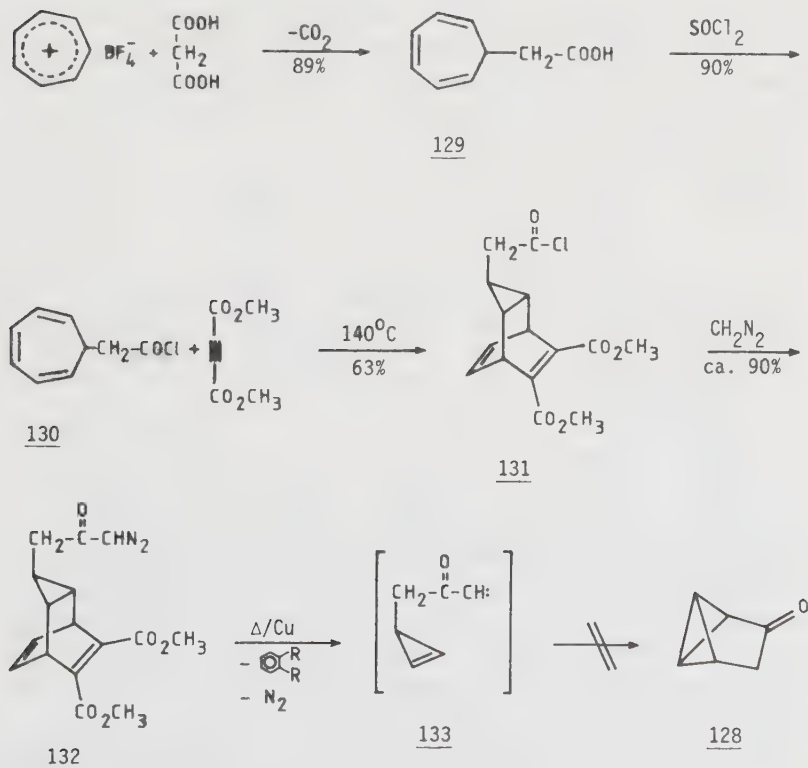


Die Schwierigkeit besteht darin, daß 127 im Gegensatz zu den in Schema 28 als erfolgreich skizzierten Reaktionen keine die Cyclopropendoppelbindung stabilisierenden Substituenten trägt. Aus der Unbeständigkeit von 127 resultiert die Notwendigkeit, ein derartiges monosubstituiertes Cyclopropen "in situ" parallel mit der Carbengenerierung darzustellen. Die dazu in Frage kommenden pyrolytischen Fragmentierungen müssen allerdings unter relativ milden Bedingungen ablaufen, um der begrenzten thermischen Belastbarkeit von 128 Rechnung zu tragen. Diesen Überlegungen zufolge bot sich die Thermolyse von Diels-Alder-Addukten eines in C⁷-Position substituierten Cycloheptatriens und Acetylendicarbonsäuredimethylester an. Diese sollten sich aus der Norcaradienform unter Ausbildung eines Cyclopropanrings bilden¹⁴⁴⁾ und sich bei höheren Temperaturen durch Aromatisierung zu Phthalsäuredimethylester zersetzen. Dabei entsteht ein Cyclopropenderivat, das in analogen Fällen nachgewiesen werden konnte¹⁴⁵⁾. Erzeugt man gleichzeitig mit der Spaltung des Addukts in der Cyclopropanseitenkette ein Carben, sollte eine intramolekulare Addition zu 128 möglich sein (Schema 29).

Unsere Bemühungen, 128 aus 132 herzustellen, scheiterten trotz Verwendung unterschiedlicher Temperaturbereiche und variierten Reaktionsbedingungen. Es gelang zwar, ¹H-NMR-spektroskopisch die Bildung von Phthalsäuredimethylester nachzuweisen bzw. IR-spektroskopisch das Verschwinden der CHN₂-Schwingung bei 2100 cm⁻¹ zu verfolgen, dennoch konnte kein tricyclisches Keton 128 isoliert werden. Dies lag entweder an der Instabilität von 128, d.h. es wurde eventuell gebildet, reagierte aber sofort weiter, oder aber die intermediäre Carbenzwischenstufe 133 neigt eher zu anderen Reaktionen als zur Ausbildung der gespannten

tricyclischen Ketonstruktur. Auch ist nicht gewährleistet, daß überhaupt die Struktur 133 durchlaufen wird; man findet durch spektroskopische Beobachtung der Reaktion einen partiellen Erhalt der Adduktstruktur bei vollständigem Verlust der Diazoketongruppierung, d.h. die Carbenerzeugung verläuft wahrscheinlich schneller als die Retro-Diels-Alder-Spaltung von 132, wodurch dem gebildeten Carben keine Doppelbindung zur Verfügung steht.

Schema 29

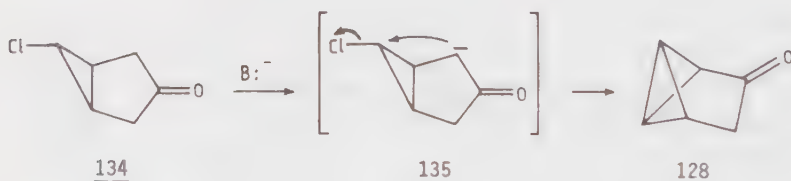


Umgehen ließe sich dieses Problem eventuell durch Verwendung eines 2,5-di-substituierten Diels-Alder-Addukts 132; zur energetischen Absenkung der

Fragmentierung wären elektronenziehende Substituenten geeignet. Der präparative Aufwand zur Darstellung eines derartigen Addukts erschien allerdings wenig sinnvoll.

Stattdessen konzentrierte sich unser Interesse auf einen alternativen potentiellen Zugang zum Keton 128. Eine in den letzten Jahren häufig angewandte Synthesemethode für polycyclische Ketone oder Carbonsäurederivate ist die baseninduzierte intramolekulare Eliminierung von Carbonylhalogenen¹⁴⁶⁾, -tosylaten¹⁴⁷⁾ oder -mesylaten¹⁴⁸⁾, die unter Verknüpfung eines α -carbonylständigen C-Atoms mit dem Halogen- bzw. Sulfonsäureester-substituiertem C-Atom verlaufen. Übertragen auf das anstehende Problem käme anti-6-Chlorbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (134) in Frage, dessen Anion 135 zur nucleophilen Substitution befähigt sein sollte.

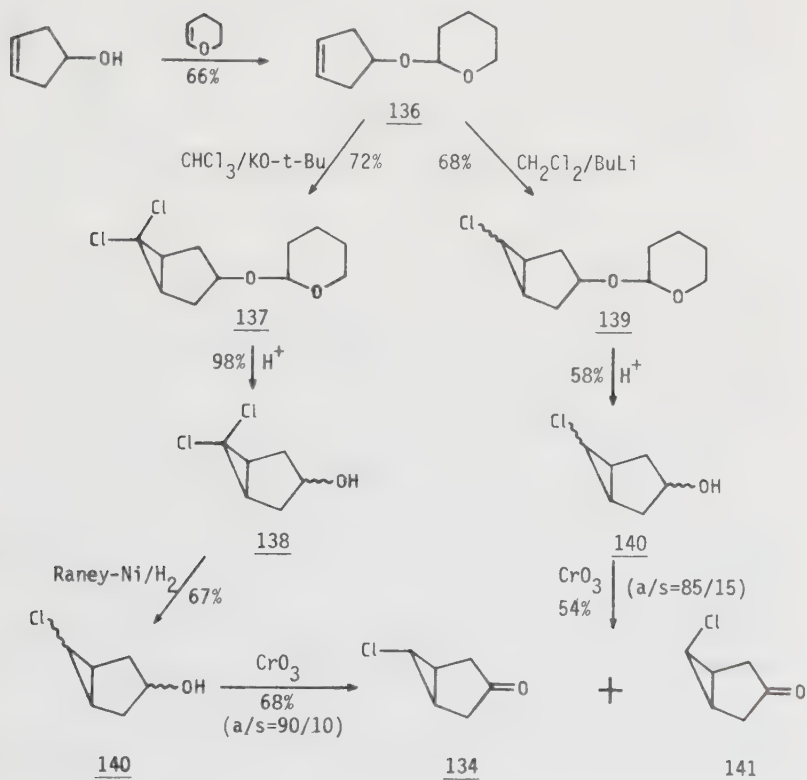
Schema 30



Verbindung 134 ließ sich durch GC-Auftrennung eines syn/anti-Gemisches gewinnen, das über die in Schema 31 wiedergegebenen Synthesestufen zugänglich war. Dabei erwies sich sowohl die Dichlorcarbenaddition mit Chloroform und Kalium-tert.-butylat zu 137 als auch die Monochlorcarbenaddition mit Methylenechlorid und Butyllithium zu 139 als gut durchführbar. Auch die auf der Stufe der Monochlorketone 134 und 141 bestimmten Isomerenverhältnisse sind in beiden Fällen für die hier relevanten Zwecke vorteilhaft, da jeweils das anti-Isomer stark bevorzugt ist. Die syn- bzw. anti-Struktur konnte den Verbindungen 134 und 141 ¹H-NMR-spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden, da das synständige 6-H-Atom in 134 durch die Anisotropie der Carbonyldoppelbindung gegenüber 6-H in 141 um $\Delta\delta = 1,0$ ppm diamagnetisch verschoben ist und auch

die Koppelkonstanten $J_{1,6} = J_{5,6} = 2 \text{ Hz}$ für 134 (= 7 Hz für 141) infolge der unterschiedlichen Diederwinkel stark voneinander abweichen.

Schema 31



Versuche, aus 134 das Keton 128 darzustellen, verliefen jedoch trotz Verwendung verschiedener Basen (KO-t-Bu , NaOCH_3 , $\text{Li-2,2,6,6-tetramethylpiperidid}$) negativ. Es konnten keine monomeren Carbonylverbindungen isoliert werden. Aus den Destillationsrückständen ließen sich nach GC-Reinigung lediglich Strukturelemente nachweisen, die auf dimere Kondensationsprodukte von 134 und 128 hindeuten.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese gespannter Bicyclobutane ist die C-C-Verknüpfung von 1,3-Dihalogenocyclobutanen¹⁴⁹⁾. Hier wäre dazu ein 2-substituiertes 5,6-Dihalogenbicyclo[2.1.1]hexan notwendig, das photolytisch durch [2+2]-Addition von 1,5-Hexadien zugänglich sein sollte.



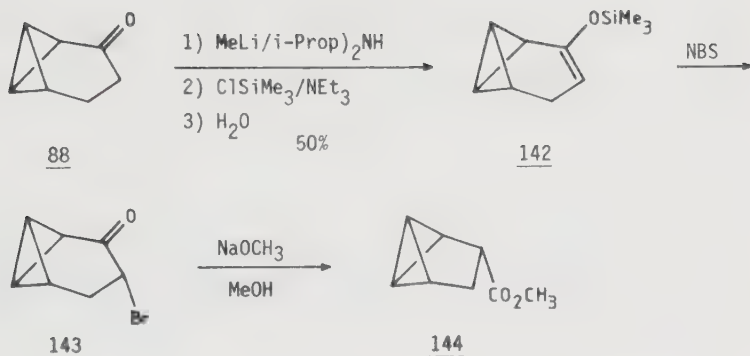
X = Hal.

Da aber Bemühungen in diese Richtung schon bei der Darstellung von 1,6-Dichlorhexa-1,5-dien-3-on, das sich in einer Photolyse zum 5,6-Dichlorbicyclo[2.1.1]hexan-2-on umsetzen lassen sollte, scheiterten, soll an dieser Stelle hierauf nicht näher eingegangen werden.

Nach diesen vergeblichen Versuchen, die Bicyclobutanstruktur erst relativ spät innerhalb der Synthese einzuführen, war die weitere Konzipierung von dem Gedanken bestimmt, möglicherweise eine leichter zugängliche tricyclische $[n.1.0.0^{2,n+3}]$ -Struktur unter schonenden Bedingungen in das gewünschte Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan 5 umwandeln zu können. Als Ausgangssubstanz schien das in Kapitel 4.1 beschriebene Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on (88) geeignet, dessen Ringsystem zur Darstellung von 5 um eine CH₂-Einheit verengt werden mußte. Für derartige Ringverengungen, besonders bei polycyclischen Vertretern, sind in der Literatur hauptsächlich zwei Möglichkeiten beschrieben, die Favorskii-Umlagerung von α -Halogenketonen¹⁵⁰⁾ und die Wolff-Umlagerung von α -Diazoketonen^{22,23)}.

Nach der ersten Variante sollte die Behandlung des α -Bromketons 143 mit Natriummethylat unter entsprechender Umlagerung zum Methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-carboxylat 144 führen (Schema 32). Da es nicht gelang, 143 aus 88 durch direkte baseninduzierte Bromierung¹⁵¹⁾ bei tiefen Temperaturen herzustellen, wurde der Umweg über den Trimethylsilylether 142 notwendig, ein Verfahren, das oftmals bei der Synthese von α -Halogenketonen zur Anwendung kam^{152,153)}.

Schema 32

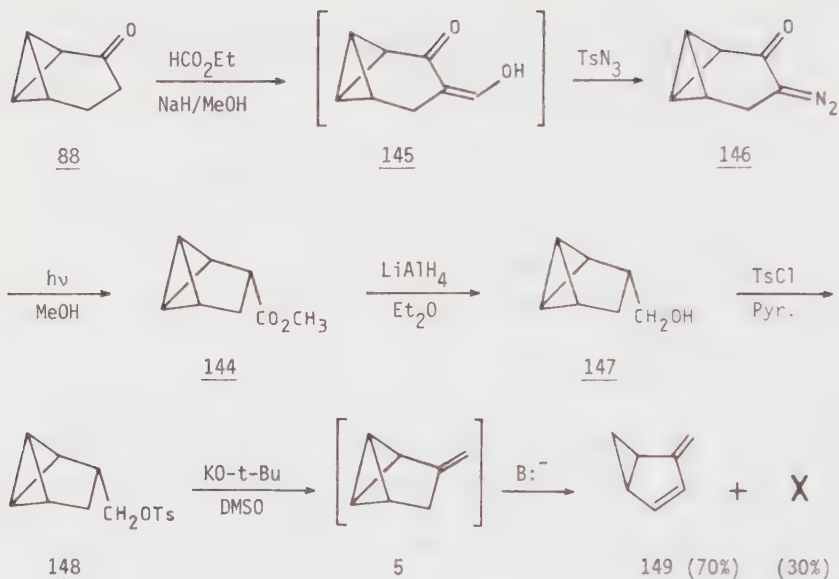


Leider verlief die Bromierung nur mit mäßiger Ausbeute, es wurde vorwiegend 88 zurückgebildet. Auch die versuchte Ringverengung 143 $\rightarrow$ 144 brachte keine Anzeichen für das Entstehen des Carbonesters 144. Stattdessen legen die Spektren eine bevorzugte Substitution von 143 zum α -Methoxyketon nahe.

Daher faßten wir anschließend die Synthese eines α -Diazoketons ins Auge, das sich über eine photolytische Ketocarbengenerierung in Methanol zum Ester 144 umlagern sollte. Da dem Keton 88 die für eine direkte Diazotierung notwendige aktivierende Gruppe¹⁵⁴⁾ fehlt, wurde zuvor das α -Formylketon 145 (Schema 33) hergestellt, das sich durch entformylierende Diazogruppenübertragung mit Tosylazid ins Diazoketon 146 überführen ließ. Die Photolyse von 146 in Methanol führte zum Ester 144, der, nach Reduktion mit LiAlH_4 zum Alkohol 147, mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid das Tosylat 148 ergab.

Im letzten Schritt der Reaktionsfolge, der Eliminierung von 148 mit Kalium-*tert.*-butylat in DMSO, wurden zwei Hauptprodukte isoliert. Eines davon konnte als das Homofulven 4-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (149) identifiziert werden, dessen spektroskopische Charakterisierung vollständige Übereinstimmung mit den von Dreiding¹⁵⁵⁾ angegebenen Werten zeigt.

Schema 33



Die Struktur der mit 30%igem Anteil entstandenen zweiten Substanz X konnte bisher nicht endgültig geklärt werden, da es nicht gelang, die Verbindung in reiner Form zu isolieren^{*)}. Nach gaschromatographischer Abtrennung konnte X daher nur im Gemisch mit 149 ($X/149 = 30/70$) charakterisiert werden. Absorptionen bei $\delta = 4,55$ bzw. $4,75$ ppm und $\delta = 1,8 - 2,4$ ppm (Integrationsverhältnis ca. 1:3) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und bei $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum sowie Signale ≈ 92 ME im Massenspektrum deuten auf einen C_7H_8 -Exomethylenkohlenwasserstoff hin und stehen nicht im Widerspruch zur Struktur von 5. Bei den Thermolysen des Gemisches von 149 und X in Lösung bei $100-200^\circ\text{C}$ wurde das als Umlagerungs-

^{*)} Gaschromatographische Methoden mit Säulen unterschiedlichster Polarität ergaben eine maximale Trennung zwischen 149 und X von $\sim 0,1$ min bei einer Retentionszeit von ca. 15 min (83,5 m PPG + KOH, Glaskapillarsäule).

produkt von 5 zu erwartende 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (4) nicht beobachtet. Das bei der Thermolyse als Hauptprodukt entstandene Toluol kann nicht als Hinweis auf eine Struktur 5 gewertet werden, da 149 unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls zu Toluol führen sollte.

Das Entstehen von 149 kann als Indiz für eine erfolgte Bildung des 3-Methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (5) angesehen werden; denn die Bildung von 149 läßt sich, ausgehend von 5, zwanglos mechanistisch deuten: Durch primäre, baseninduzierte Abstraktion des relativ aciden, zur exo-Methylengruppierung α -ständigen Wasserstoffs, wird unter den obigen Reaktionsbedingungen ein Anion generiert, das sich unter Öffnung der Bicyclobutaneinheit und anschließende Reprotonierung zu 149 umlagert. Eine analoge Reaktion wurde von Monahan für die basische Isomerisierung des 1,5,6-Triphenyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-on vorgeschlagen¹⁴³⁾.

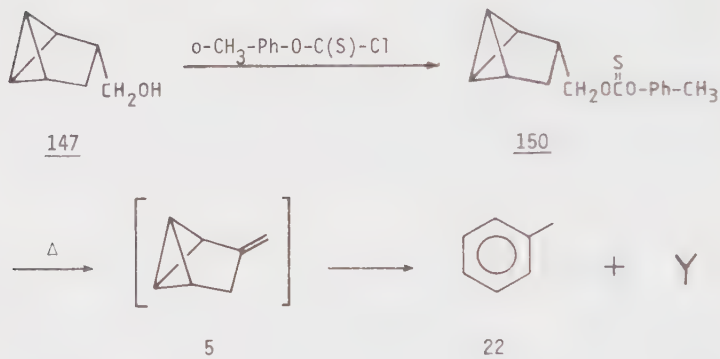


Aufgrund von Substanzmangel und PGC-Trennschwierigkeiten wurde als weiterer denkbarer, nicht basischer, Zugang zu 5 eine pyrolytische Eliminierung eines Thioncarbonesters des Alkohols 147 durchgeführt. Der zu diesem Zweck mit Hilfe von 2-Methylphenylkohlsäurechlorid²⁶⁾ hergestellte o-Toluylolester 150 führte aber bei thermischer Behandlung, vermutlich über 5, nur zu Toluol und einem noch nicht identifizierten Produkt Y, das nicht identisch ist mit dem zweiten Produkt (X) der basischen Eliminierung von 148 (Schema 34). Die thermische Stabilität von Y (bis zu ca. 300°C) steht im Widerspruch zum erwarteten Verhalten einer Struktur 5.

Eine mögliche Struktur, die auch hier die intermediäre Bildung von 5 unterstützen würde, wäre das bisher unbekannte 3,5-Bismethylencyclo-

penten (151), das in Analogie zu der in Kap. 4.3 beschriebenen Thermolyse der ringerweiterten Verbindung 7 ein potentielles thermisches Reorganisationsprodukt von 5 darstellt.

Schema 34

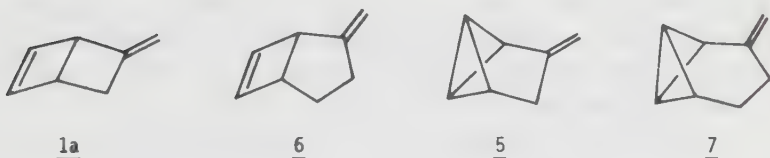


Resümierend lassen sich sämtliche Versuche zur Synthese des 3-Methylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan(5) dahingehend zusammenfassen, daß es zwar bisher nicht gelungen ist, diese Verbindung rein zu isolieren und eindeutig zu charakterisieren, daß aber gerade die letzten beiden Synthesversuche ermutigende Hinweise auf die intermediäre Bildung von 5 geben. Berechtigte Hoffnung, das angestrebte Synthesziel zu erreichen, besteht in einer Modifizierung der experimentellen Versuchsbedingungen, ausgehend vom Tosylat 148 durch u. a. Verwendung sterisch stärker gehinderter Basen (z.B. DBN¹⁵⁶) oder DBU¹⁵⁷) oder vom Ester 150 durch Variation der Pyrolysebedingungen.

6. Zusammenfassung

Aufgrund der in den letzten Jahren häufig kontrovers geführten mechanistischen Interpretation thermischer Reorganisationsprozesse gespannter polycyclischer Kohlenwasserstoffe besteht anhaltendes Interesse an einem intensiven Studium dieser Substanzklassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit waren zusätzliche Erkenntnisse über das thermische Verhalten energiereicher exo-Methylensysteme, deren Vergleich mit den jeweiligen Grundgerüsten Aussagen über den Einfluß der C=C-Doppelbindung erlauben sollten. Zu diesem Zweck wurden die bicyclischen Homologen 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a) und 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6), und das dazu isomere 3-Methylenbicyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (7) synthetisiert, spektroskopisch und chemisch charakterisiert und in Lösung sowie in der Gasphase thermolysiert.



Das sich im Zusammenhang mit diesen Verbindungen als Isomeres von 1a anbietende 3-Methylenbicyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (5) war ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen, konnte aber bis heute nicht in reiner Form isoliert bzw. zweifelsfrei identifiziert werden.

1a, dessen endocyclische Doppelbindung als Folge der Cyclobutenringspannung in seinen Reaktionen eine höhere Reaktivität aufweist als die exocyclische, lagert sich bei thermischer Belastung sowohl im Strömungssystem bei 110-200°C als auch in Lösung bei 35-60°C in 5-Methylenbicyclohexa-1,3-dien (4) als einzigem Produkt um. Eine eventuell mit dem zentralen Bindungsbruch konkurrierende Öffnung der peripheren C¹C⁶-Bindung unter Ausbildung eines Cyclobutenyl-Allyl-Diradikals konnte mit

Hilfe eines spezifisch deuteriummarkierten Edukts 1a experimentell ausgeschlossen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung von 1a wurde in Tetrahydrofuran und Acetonitril bestimmt. Hierbei benutzte man Tetracyanethylen als Abfangreagenz für das zu Folgereaktionen neigende 4. Behandlung der experimentellen Daten nach dem kinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung liefert die Arrheniusgleichungen:

$$\text{THF-d}_8: \lg k/s^{-1} = 12,76 \pm 0,11 - (25,11 \pm 0,16 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10$$

$$\text{CD}_3\text{CN}: \lg k/s^{-1} = 12,56 \pm 0,15 - (24,71 \pm 0,22 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10$$

Der Einfluß der unterschiedlichen Lösungsmittelpolarität ist vernachlässigbar, was im Einklang mit einer synchronen, disrotatorischen Cyclobutenringöffnung steht. Die niedrige Aktivierungsenergie, die größenordnungsmäßig in der Nähe des Dewarbenzols liegt, läßt sich als Folge der extrem hohen Ringspannung von ca. 60 kcal/mol verstehen.

Im Gegensatz dazu benötigt das bicyclische Homologe 6 durch den Einbau einer zusätzlichen CH_2 -Gruppe eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie zur Öffnung des Cyclobutenrings. Die Kinetik der Abnahme von 6 läßt sich in der Gasphase im Temperaturbereich von 160-210°C durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\lg k/s^{-1} = 13,61 \pm 0,08 - (37,80 \pm 0,16 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10$$

Als Produkte der thermischen Umlagerung wurden die unter den Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht stehenden 5- und 6-Methylencyclohepta-1,3-diene (69 und 70) identifiziert. Für die mechanistische Interpretation legen experimentelle Befunde nahe, neben einer gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln verbotenen disrotatorischen Cyclobutenringöffnung auch die erlaubte konrotatorische Alternative zu instabilen cis-trans-Methylen-cycloheptadienen in Betracht zu ziehen, die dann durch suprafaciale 1,5-Wasserstoffwanderung oder direkte trans-cis-Isomerisierung in 69 und 70 übergehen können.

Die beiden bicyclischen Verbindungen 1a und 6 zeigen im Vergleich zu ihren unsubstituierten Grundgerüsten einen vergleichbaren, auf konjugativer Stabilisierung des Übergangszustandes beruhenden Einfluß der exo-Methylengruppierung von ca. 7 - 8 kcal/mol. Die Aktivierungspara-

meter der Ringöffnung der Olefine 1a und 6 lassen sich widerspruchsfrei in die Reihe bisher untersuchter analoger Systeme einordnen.

Die tricyclische Verbindung 7 zeigt gegenüber Metallkatalysen die für endo-endo'-überbrückte Bicyclobutansysteme zu erwartenden Umlagerungstendenzen: Mit Ag^+ erfolgt unter α -Umlagerung eine bevorzugte Isomerisierung zu 5-Methylencycloheptadien (69), in Gegenwart von Cu^0 bzw. Pd^0 wird das β -Isomerisierungsprodukt 3,6-Bismethylencyclohexen (94) zum Hauptprodukt.

Thermolytische Untersuchungen in Lösung im Temperaturbereich von 120-150°C verliefen unter Isomerisierung zu 6 als einzigem Produkt, das sich seinerseits unter den Thermolysebedingungen nur langsam zu den Methylencycloheptadienen 69 und 70 öffnete. Aus der Temperaturabhängigkeit der irreversiblen Reaktion 1. Ordnung berechnet sich für die Abnahme von 7 in Lösung folgende Arrhenius-Gleichung:

$$\lg k/s^{-1} = 13,27 \pm 0,17 - (33,41 \pm 0,32 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10$$

In der Gasphase erhielt man im Temperaturbereich von 120-170°C für die zeitliche Konzentrationsabnahme der Ausgangssubstanz 7 eine geringfügige Verlangsamung, ein Effekt, der häufig bei Thermolysen dieser Art in unterschiedlichen Medien zu beobachten ist. Die unter den Bedingungen der Kinetik druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten gehorchen in diesem Fall der logarithmischen Relation:

$$\lg k/s^{-1} = 12,48 \pm 0,23 - (32,54 \pm 0,44 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10$$

Etwas ungewöhnlich gestaltete sich allerdings die Produktverteilung: Während in Lösung 6 als einziges Produkt gebildet wird, findet man in der Gasphase neben dem bicyclischen Isomer 6 noch die Methylencycloheptadiene 69 und 70 sowie 3,6-Bismethylencyclohexen (94). Die quantitativen Produktverhältnisse erwiesen sich als druck- und temperaturabhängig. Während sich die Bildung von 6 mechanistisch befriedigend über gespannte cis-trans-Methylencycloheptadiene erklären läßt, erscheint für die Umlagerung 7 $\rightarrow$ 69 bzw. 70 sowie für die Bildung von 94 die Annahme eines durch homolytischen C^2C^7 -Bindungsbruch in 7 gebildeten, allylstabilisierten Diradikals notwendig. Die in der Gasphase beobachtete Druck- und Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung wird im

Rahmen chemisch aktivierter Prozesse diskutiert. Mit einem Fragezeichen behaftet bleibt der Bildungsweg des Bismethylencyclohexens 94, der formal als Retro-Carben-Spaltung von 7 mit nachfolgender β -Insertion beschrieben werden kann.

Diverse Syntheserouten zur Darstellung von Methylendihydrobenzvalen (5) schließen dessen Bildung in einigen Fällen nicht aus. Ein endgültiger Strukturbeweis bedarf jedoch weiterer Absicherung. Untersuchungen zum thermischen Verhalten von 5 stehen aus diesem Grunde noch aus.

7. Beschreibung der Versuche

7.1. Geräte und Betriebsbedingungen

7.1.1. Chromatographie

Analytische Gaschromatographie (AGC):

Gerät : Perkin-Elmer F-20- und F-22-Fraktometer
Detektor : Flammenionisationsdetektor
Trärgas : Stickstoff, Eingangsdruck $0,3-2,0 \text{ kp/cm}^2$, Teilerverhältnis 1:150 bis 1:250
Nebenfluß : 100-200 ml/min
Säulen : a) Stahlkapillarsäulen, $\phi = 0,25 \text{ mm}$
25 m und 50 m Siliconöl (DC 200)
25 m, 50 m und 100 m Polypropylenglykol (PPG)
25 m Carbowax 20-M (CW)
b) Glaskapillarsäulen, $\phi = 0,28-0,38 \text{ mm}$
40 m und 85 m Siliconöl OV 101
101 m Di-n-Nonylphthalat (DNP)
40 m, 50 m und 157 m Marlophen
77 m Marlophen + KOH
83,5 m Polypropylenglykol + KOH (PPG + KOH)
70 m und 79 m Carbowax 20-M + KOH (CW + KOH)

Präparative Gaschromatographie (PGC):

Gerät : Varian Aerograph 90-P und 920
Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Trärgas : Helium
Durchfluß : 50-200 ml/min
Säulen : a) Gepackte Stahlsäulen, $\phi = 1/4''$ und $3/8''$
1,7 m und 4,0 m Siliconöl, 15% auf Chrom. P 80/100 (DC 550)
3,0 m und 7,0 m Siliconöl, 20% auf Chrom. P 60/80 (SE 30)
3,0 m Tris- β -cyanoethoxypropan, 20% auf Chrom. P 60/100 (TCEP)
1,7 m und 6,0 m Carbowax, 20% auf Chrom. P 60/80 (CW)

b) Gepackte Glassäulen, $\phi = 1/4''$ und $3/8''$

- 1,6 m und 2,0 m Siliconöl, auf Chrom. P 60/80 (DC 200)
- 2,0 m Polypropylenglykol, auf Chrom. P 60/80 (PPG)
- 2,4 m β, β' -Oxidipropionitril, auf Kieselgur 60/100 (ODPN)
- 1,5 m und 2,0 m Carbowax 20-M, auf Chrom. P 60/80 (CW)
- 2,0 m und 2,7 m Carbowax + KOH, 20% auf Chrom. P 60/80
(CW + KOH)

Auswertung der Gaschromatogramme:

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Maximum der Registrierung durch den Detektor. Die relativen Produktausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks ermittelt. Für die analytische Gaschromatographie standen dazu folgende elektronische Integratoren zur Verfügung:

- Perkin-Elmer, Minigrator M-2
- Hewlett-Packard, Modell 3370/18
- Infotronics CRS 208

Die Auswertung der präparativen Gaschromatogramme erfolgte nach der Methode: Fläche = Halbwertsbreite x Höhe.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC):

Die HPLC-Trennungen wurden mit einem Gerätesystem der Fa. Dialog durchgeführt.

- Detektor : Dialog, Spectra-Monitor II (variabel UV)
- Pumpe : Constamatic I und II
- Druckmeßgerät : Constamatic II G

Die Angabe des Drucks bzw. der Durchflußgeschwindigkeit sowie die Zusammensetzung des verwendeten Laufmittels befindet sich bei der Beschreibung des Analysenproblems.

7.1.2. Spektroskopie

IR-Spektren:

Gerät : Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257 und 325;

Es sind jeweils die Lagen der intensivsten sowie solcher Banden angegeben, die für die Strukturcharakterisierung ausschlaggebend sind. Dabei werden die Intensitäten der Absorptionen wie folgt bezeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

^1H -NMR-Spektren:

60-MHz-Geräte: Varian T-60, A-60 D und NV-14;

Doppelresonanzversuche sowie Hoch- und Tieftemperaturspektren: NV-14; Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard angegeben. Die Signalformen werden durch folgende Abkürzungen klassifiziert:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett;

Falls keine eindeutige Zuordnung bezüglich der Signalaufspaltung möglich ist, wird die Bezeichnung "Kompl. Sign." (= Komplexes Signal) verwendet.

PFT- ^{13}C -NMR-Spektren:

Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt mit der gepulsten Fourier-Transform-Methode bei 22,63 MHz auf einem Bruker WH 90 Spektrophotometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf TMS als innerem Standard angegeben. Es gilt die Kennzeichnung:

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quadruplett;

UV-Spektren:

Gerät: Varian Cary 17 und Perkin-Elmer Spektrophotometer 402; Schichtdicke der Küvetten: 1 cm;

Massen-Spektren:

Gerät: Varian MAT CH 5 und MAT CH 7;

GC-MS-Kopplungen wurden auf Stahlkapillarsäulen oder gepackten Glas-säulen durchgeführt.

7.1.3. Analysen, Schmelzpunkte, Brechungsindices

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Ilse Beetz, Kronach, durch.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop der Fa. Reichert. Die Werte sind unkorrigiert.

Brechungsindices wurden mit dem Refraktometer Opton der Fa. Zeiss bestimmt.

7.1.4. Thermolysen

a) in Lösung:

Für die kinetischen Messungen wurden die Lösungen der jeweils zu untersuchenden Substanzen in kleinen Ampullen oder NMR-Röhrchen eingeschmolzen und anschließend in einem Öl- bzw. Wasserthermostaten der Fa. Lauda mit einem Lauda PTR-Regler R-20-Electronic und einem Mettler TM-15-Temperaturmeßgerät thermolysiert. Die Temperaturgenauigkeit betrug $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

b) im Strömungssystem:

Die Strömungspyrolysen wurden mit dem Gerät B-1,8/25 der Fa. Heraeus durchgeführt, wobei Argon oder Stickstoff als Trägergas dienten.

c) stationäre Gasphase:

Die Kinetiken in der Gasphase wurden in einem konditionierten 20-l-Pyrex-Rundkolben durchgeführt, der in einem Warmluftthermostaten eingebaut und mit einem herkömmlichen Vakuumsystem (Pumpenstand PD 170 der Fa. Leybold-Heraeus) verbunden war. Der Abschlußhahn des Reaktionskolbens war so tief im Deckel des Thermostaten angebracht, daß der Raum zwischen Hahn und Reaktionsgefäß, der nicht dieselbe Temperatur wie das Innere des Kolbens hatte, weniger als 0,2% betrug. Die Temperatur wurde als Thermospannung eines geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelements, dessen eines Ende in eine bis zur Mitte des Reaktionskolbens reichende Tasche eingeführt war, mit einem Präzisionsdigitalvoltmeter der Fa. Yokogawa Electr. Works (Typ 2501) gegen Eis/Wasser gemessen. Die Temperaturschwankungen innerhalb des Kolbens betrugen maximal $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Die Druckmessung erfolgte mit der Meßzelle Thermotron TM/1 der Fa. Leybold-Heraeus.

Die Probeneingabe und -entnahme erfolgte im Vakuum. Vor dem Einlassen in den Reaktionskolben wurde die zu thermolysierenden Substanzen durch Auftauen und Wiedereinfrieren bei -198°C entgast. Zur Entnahme der gesamten Substanz nach einer bestimmten Thermolysezeit kondensierte man in einen auf -198°C gekühlten 1-l-Kolben, der über die Vakuumlinie mit dem Reaktionskolben verbunden war. Für kinetische Messungen wurden aliquote Teile entnommen, indem man durch kurzzeitiges Öffnen des Reaktionsgefäßhahnes (ca. 5 s) die Substanz in den evakuierten 1-l-Kolben expandieren ließ. Aus dem Kolben wurden die Thermolysegemische dann jeweils in einen verschließbaren 1-ml-Kühlfinger überkondensiert, mit ca. 10-30 μl Lösungsmittel versetzt und gaschromatographisch analysiert.

7.1.5. Kinetische Berechnungen

Die kinetischen Berechnungen wurden auf der Telefunken-Anlage TR 440 des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Weitere, für manche Reaktionen benötigte, Spezialapparaturen sind in den jeweiligen Versuchsvorschriften näher beschrieben.

Ich danke folgenden Herren und ihren Mitarbeitern für ihre experimentelle Unterstützung:

Prof. Dr. W. R. Roth und Dr. H. W. Lennartz (Messung und Berechnung
von Hydrierwärmen)
Dr. D. Müller (MS und GC-MS-Kopplungen)
Dr. W. Dietrich (^{13}C -NMR-Spektren)
H. Ricken (HPLC-Messungen)
J. Jäger (Photographische Bearbeitung der abgebildeten Spektren)

Mein besonderer Dank gilt Herrn N. Lehmann für die Hilfe bei präparativen Arbeiten und bei der Aufnahme von IR- und UV-Spektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung durch die Bereitstellung einer wiss. Mitarbeiterstelle.

7.2. Untersuchungen im Bicyclo[2.2.0]-System

7.2.1. Synthesen zum 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a)

7.2.1.1. cis-7,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien¹⁸⁾

In eine auf -30°C gekühlte Lösung von 156 g (1,5 mol) Cyclooctatetraen in 225 ml trockenem CCl_4 wurden 106,5 g (1,5 mol) Chlor so eingeleitet, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen -25° und -35°C lag. Nach zweistündiger Additionsdauer wurde die Mischung auf 0°C erwärmt, 75 g Na_2CO_3 zugegeben und zur Neutralisation von HCl einige Minuten umgeschüttelt. Die durch Abfiltrieren gewonnene Lösung von cis-7,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien in CCl_4 wurde ohne weitere Isolierung zur Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester eingesetzt.

7.2.1.2. Acetylendicarbonsäuredimethylester¹⁵⁸⁾

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 400 g (12,5 mol) Methanol und 200 g konz. H_2SO_4 gab man 100 g (0,66 mol) des Mono-Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure, schüttelte kräftig um und ließ vier Tage unter mehrmaligem Umschwenken bei Raumtemperatur stehen. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes mit 500 ml Eiswasser wurden die vereinigten Extrakte mit 200 ml Eiswasser, 150 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und 200 ml Eiswasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers am Rotavapor wurde der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute : 73,9 g (79% d. Th.)

Sdp. : $79^{\circ}\text{C}/6$ Torr Lit.¹⁵⁸⁾: $95-98^{\circ}\text{C}/19$ Torr

$n_{\text{D}}^{22,5}$: 1,4456 Lit.¹⁵⁸⁾: $n_{\text{D}}^{25} = 1,4444-1,4452$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 3,83 (s, $-\text{OCH}_3$).

IR (CCl_4) : u.a. 2950 (m), 1730 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1435, 1265, 1045, 897 cm^{-1} .

7.2.1.3. cis-3,4-Dichlor-anti-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-7,9-dien-7,8-dicarbonsäuredimethylester¹⁸⁾

Zu der nach 7.2.1.1 hergestellten Lösung gab man 202,5 g (1,425 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester und erhitze die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen der Lösung wurde CCl₄ am Rotavapor abdestilliert und die Lösungsmittelreste bei 40°C/0,9 Torr entfernt. Der gelbliche, feste Rückstand, der bei 80-85°C zu einer viskosen Flüssigkeit schmolz, wurde nicht weiter gereinigt.

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 2,83 (m, 2 H), 3,78 (s, 6 H), 3,83 (m, 2 H), 4,26 (m, 2 H), 6,66 (m, 2 H).

7.2.1.4. cis-3,4-Dichlorcyclobuten¹⁸⁾

Ein 1-l-Kolben mit Destillationsaufsatz und Tropftrichter wurde im Ölbad auf 200°C erhitzt. Nach Verminderung des Drucks auf 20 Torr wurde das rohe Diels-Alder-Addukt von 7.2.1.3 durch den mit einem Heizband auf 98-100°C erhitzten Tropftrichter so zugetropft, daß die Destillationstemperatur der Pyrolyseprodukte 130-155°C betrug. Nach weiterer einstündiger Thermolyse bei 200°C fraktionierte man die Pyrolyseprodukte über eine 40 cm Füllkörperkolonne mit aufgesetztem Kolonnenkopf. Bei einem Rücklaufverhältnis von R = 10 destillierte zunächst das gelbliche cis-trans-1,4-Dichlorbutadien, anschließend das farblose cis-3,4-Dichlorcyclobuten über.

Ausbeute : 88,8 g (50,5% d. Th.), bez. auf COT in 7.2.1.1

Sdp. : 76-77°C/55 Torr Lit.^{18b)}: 70-71°C/55 Torr

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 5,12 (t, 2 H, 3-H, 4-H, J = 1 Hz), 6,30 (t, 2 H, 1-H, 2-H, J = 1 Hz).

7.2.1.5. Nonacarbonyldieisen¹⁵⁹⁾

In einem 2,5-l-Pyrex-Photolysegefäß gab man 330 g (1,68 mol) Fe(CO)₅ und 2 l eines Essigsäure-Essigsäureanhydridgemisches im Verhältnis 80:20. Unter dauerndem Rühren wurde 48 h bestrahlt (Philips-HPK-125 W),

wobei schon nach kurzer Zeit ein Niederschlag von orangenem Nonacarbonyldieisen zu beobachten war. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, der Rückstand mit 2 l Methanol bis zur Farblosigkeit, dann mit 2 l Ether gewaschen und bei Raumtemperatur unter Argon getrocknet.

Ausbeute : 205 g (67% d. Th.)

7.2.1.6. 1,3-Cyclobutadien-tricarbonyleisen (8)¹⁷⁾

Zu 70,0 g (0,57 mol) cis-3,4-Dichlorcyclobuten in 440 ml Benzol wurden unter Stickstoff 87,5 g Nonadcarbonyldieisen gegeben und auf 50-55°C aufgeheizt, wobei nach kurzer Zeit heftige CO-Entwicklung und leichter Rückfluß eintraten. In Abhängigkeit der CO-Entwicklung wurden dann noch zehnmal je 28,0 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (insges. 367,5 g = 1,01 mol) in Abständen von 15 - 30 Minuten zugegeben, die Reaktionslösung anschließend 1 h bei 50°C gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum saugfiltriert und der Rückstand mit 200 ml n-Pentan bis zur Farblosigkeit des Pentans gewaschen. Die vereinigten Filtrate engte man im Wasserstrahlvakuum ein und fraktionierte den Rückstand über eine 40 cm Vigreuxkolonne.

Ausbeute : 59,0 g (54% d. Th.)

Sdp. : 52-53°C/6-7 Torr

Lit.¹⁷⁾: 47°C/3 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 3,96 (s).

7.2.1.7. Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2-carbonsäuremethylester (9)

Zu einer auf 0°C gekühlten und 1,5 h mit Argon entgasten Lösung von 25,0 g (0,13 mol) 8 und 300 g (3,49 mol) Acrylsäuremethylester in 1650 ml eines 9:1 Aceton/Wasser-Gemisches gab man über einen Zeitraum von 3 h kontinuierlich 251 g (0,46 mol) Cerammoniumnitrat so zu, daß jeweils leichtes Aufschäumen und CO-Entwicklung zu beobachten war. Nach beendeter Reaktion wurde mit 3 l Wasser versetzt, die Mischung viermal mit je 600 ml Ether extrahiert, die vereinigten Extrakte zweimal mit je 500 ml ges. NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 500 ml Wasser ge-

waschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt, der Überschuß an Acrylsäuremethylester bei $25^\circ\text{C}/4$ Torr abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert, wobei 10,80 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten wurde.

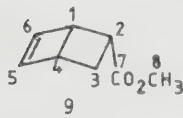
AGC (25 m DC 200, 80°C): 94% rein;
endo-9 : exo-9 = 94 : 6

Verunreinig. : 5% Acrylsäuremethylester,
1% syn- und anti-Tricyclo[4.2.0.0^{5,8}]octa-2,6-dien; identifiziert durch AGC-Vergleich mit authentischem Material, das durch Oxidation von 8 mit $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in Abwesenheit eines Abfangreagenzes hergestellt wurde;

Ausbeute : 10,15 g (57% d. Th.) an 9

Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe durch PGC gereinigt (1,7 m DC 550, 105°C , 75 ml/min, $t_R = 17,2$ min).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,8-2,7 (kompl. Sign., 2 H, 3x-H, 3n-H), 3,0-3,7 (kompl. Sign., 3 H, 1-H, 2x-H, 4-H), 3,62 (s, 3 H, 8-H₃), 6,19 (m, 1 H, 6-H), 6,37 (m, 1 H, 5-H);
 $J_{5,6} = 2$ Hz, $J_{1,5} = 2$ Hz, $J_{4,5} = J_{1,6} < 0,5$ Hz.



IR (Film) : u.a. 3100 (w), 3035 (w), 2975 (m), 2950 (m), 1738 (vs, C=O), 1545 (vw, C=C), 1435, 1335, 1303, 1202, 1060, 790, 736 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 138 (1%, M^+), 107 (7%, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$), 79 (100%, C_6H_7^+), 77 (46%, C_6H_5^+), 59 (4%, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$), 51 (16%, C_4H_3^+), 39 (9%, C_3H_3^+), 27 (11%, C_2H_3^+).

Analyse : $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ Ber.: C 69,54 H 7,30
Gef.: C 69,40 H 7,18

7.2.1.8. 5-Hydroxymethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (10)

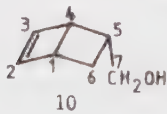
Zu einer Mischung von 1,84 g (0,048 mol) LiAlH_4 in 80 ml absolutem Ether (frisch über LiAlH_4 dest.) wurden 9,90 g (0,072 mol) Ester 9 in 32 ml absolutem Ether so zugetropft, daß der Ether leicht siedete. Nach be-

endeter Zugabe rührte man noch 14 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wurde die auf 0°C gekühlte Suspension mit 4 ml Eiswasser versetzt, 50 ml 10% H₂SO₄ zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte mit 30 ml ges. NaHCO₃-Lösung und 30 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und maximal 5 Torr wurde das Produkt bei 50°C und 10⁻³ Torr kurzwegdestilliert, wobei eine farblose, viskose Flüssigkeit isoliert wurde.

Ausbeute : 7,11 g (90% d. Th.)

AGC (25 m PPG, 110°C): > 99% rein,
96% endo-10; 4% exo-10;

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,40 (ddd, 1 H, 6n-H), 2,11 (s, 1 H, -OH),
2,27 (m, 1 H, 6x-H), 2,66 (m, 1 H, 5x-H),
3,1-3,4 (m, 1 H, 1-H), 3,5 (dt, 1 H, 4-H),
3,62 (dd, 2 H, 7-H₂), 6,31 (t, 1 H, 3-H),
6,42 (t, 1 H, 2-H).



Die genaue Zuordnung ergab sich aus einer Lanthanid-Shift-Reihe mit Eu(fod)₃ und anschließenden Doppelresonanzversuchen. Daraus resultieren folgende Koppelkonstanten:

$J_{1,2} = J_{3,4} < 0,5$ Hz, $J_{1,3} = J_{2,4} = 1,8$ Hz, $J_{1,4} = 2,5$ Hz, $J_{1,6n} = 2,5$ Hz, $J_{2,3} = 2,4$ Hz, $J_{4,5x} = 7,5$ Hz, $J_{5x,7} = 7,5$ Hz, $J_{5x,6n} = 6,5-7,5$ Hz, $J_{6n,6x} = 12$ Hz.

IR (Film) : u.a. 3600-3100 (s, -OH), 3095 (w), 3035 (m), 2970 (s), 2930 (s), 2865 (m), 1548 (vw, C=C), 1440, 1304, 1040, 1030, 1003, 755 cm⁻¹.

IR (CCl₄) : u.a. 3630 (s, freie -OH) cm⁻¹.

MS (70 ev) : m/e = 110 (18%, M⁺), 92 (14%, C₇H₈⁺), 91 (9%, C₇H₇⁺), 79 (100%, C₆H₇⁺), 77 (49%, C₆H₅⁺).

Analyse : C₇H₁₀O Ber.: C 76,32 H 9,15
Gef.: C 76,21 H 9,20

7.2.1.9. Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5-hydroxymethyltosylat (11)

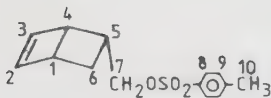
6,72 g (0,061 mol) Alkohol 10 in 75 ml trockenem Pyridin wurden bei 0°C unter ständigem Rühren portionsweise mit 23,26 g (0,12 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Man ließ die Mischung, nachdem sich alles gelöst hatte, 14 h im Kühlschrank stehen. Zur Aufarbeitung wurde die Substanz auf 600 g Eiswasser gegeben, sechsmal mit je 100 ml Ether extrahiert, anschließend die vereinigten Etherextrakte je einmal mit 60 ml und 20 ml kalter 1:1-HCl, 20 ml ges. NaHCO₃-Lösung und 20 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor bei 0°C und Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum ergab eine weiße, kristalline Substanz.

Ausbeute : 15,0 g (93% d. Th.)

Schmp. : 39-40°C

Umkristallisieren aus Petrolether (40/60) bei tiefer Temperatur brachte keine Änderung des Schmelzpunktes.

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,33 (ddd, 1 H, 6n-H), 1,8-3,1 (kompl. Sign., 2 H, 5x-H, 6x-H), 2,48 (s, 3 H, 10-H₃), 3,0-3,4 (m, 1 H, 1-H), 3,36 (m, 1 H, 4-H), 3,6-4,3 (dd, 2 H, 7-H₂), 6,08 (t, 1 H, 3-H), 6,34 (t, 1 H, 2-H), 7,37 (br. d, 2 H, 9-H₂), 7,77 (br. d, 2 H, 8-H₂);



11

$J_{6n,6x} = 12 \text{ Hz}$, $J_{1,6n} = 2,5 \text{ Hz}$, $J_{6n,5x} = 6,0-6,5 \text{ Hz}$, $J_{5x,7} = 7,5 \text{ Hz}$, $J_{2,3} = 2 \text{ Hz}$, $J_{1,3} = J_{2,4} = 2 \text{ Hz}$, $J_{8,9} = 8,0-8,5 \text{ Hz}$.

IR (KBr) : u.a. 3080 (vw), 3060 (w), 3030 (w), 2990 (s), 2970 (s), 2925 (m), 2885 (w), 1600 (m, arom. C=C), 1493 (w, arom. C=C), 1470, 1355, 1193, 1175, 950, 840, 820, 665, 557 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 155 (10%, C₇H₇SO₂⁺), 92 (100%, C₇H₈⁺), 91 (75%, C₇H₇⁺), 79 (36%, C₆H₇⁺), 77 (20%, C₆H₅⁺).

Analyse : C₁₄H₁₆SO₃ Ber.: C 63,62 H 6,10
Gef.: C 63,59 H 6,02

7.2.1.10. 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Argoneinleitung, Septum und einfacher Destillationsbrücke legte man eine Lösung von 7,4 g (0,066 mol) Kalium-tert.-butylat in 100 ml absolutem Dimethylsulfoxid (DMSO, frisch über CaH_2 dest.) vor, entgaste 30 min mit Argon und legte langsam ein Vakuum von 10^{-3} Torr an. Nach Eintauchen des Reaktionskolbens in ein Wasserbad von 29°C wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 2,50 g (0,095 mol) Tosylat 11 in 10 ml absolutem DMSO in Portionen von 0,1 ml über einen Zeitraum von einer Stunde injiziert, wobei die Eliminierungsprodukte jeweils direkt in drei hintereinandergeschaltete, auf -196°C gekühlte, Vorlagen abgezogen wurden. Man rührte noch 30 min bei 29°C und destillierte dann ca. 25 ml DMSO unter Aufheizen der Reaktionsmischung auf $50-60^\circ\text{C}$ über. Die vereinigten Destillate versetzte man mit 25 ml Wasser, extrahierte in einem 50-ml-Meßkolben unter Eisbadkühlung dreimal mit je 2 ml und viermal mit je 1 ml n-Decan und trocknete die n-Decanextrakte nach dreimaligem Waschen mit je 1 ml Wasser über Na_2SO_4 .

GC-Analyse der n-Decanolösung zeigte zwei Produkte, und zwar die Isomeren 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a) und 2-Methylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (12) im Verhältnis 9:1.

AGC : 100 m PPG, 80°C : $t_{\text{R},12} = 10,2$ min,
 $t_{\text{R},1a} = 10,8$ min, part. Zersetz.
50 m DC 200, 60°C : $t_{\text{R},12} = 10,8$ min,
 $t_{\text{R},1a} = 11,7$ min, part. Zersetz.
40 m OV 101, 35°C : $t_{\text{R},12} = 16,8$ min,
 $t_{\text{R},1a} = 19,2$ min.

Ausbeute: GC-Analyse ergab unter Zusatz von n-Nonan als Standard und Verwendung eines molaren Eichkorrekturfaktors von 1,26 (bezogen auf Toluol als Isomeres):

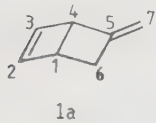
0,42 g (48% d. Th.) an 1a

Zur spektroskopischen und chemischen Charakterisierung sowie für die kinetischen Messungen wurde die n-Decanolösung zunächst von ca. 5% auf 20-25% angereichert, indem man ca. 1,8 g von den 8,5 g der verdünnten

Lösung bei 26°C/0,001 Torr abdestillierte. Anschließend isolierte man die Isomeren durch PGC (2,0 m DC 200, 30°C, 160 ml/min, Inj.: 35-40°C, Det.: 25°C; $t_{R,12}$ = 27,5 min, $t_{R,1a}$ = 32,0 min).

Aufgrund der Spektren konnte dem Hauptprodukt die Struktur 1a zugeordnet werden.

¹H-NMR (CCl₄) : δ (ppm) = 2,15-3,05 (dqt, 2 H, 6x-H, 6n-H), 3,32 (m, 1 H, 1-H), 3,77 (m, 1 H, 4-H), 4,82 (dq, 2 H, 7Z-H, 7E-H), 6,28 (dt, 2 H, 2-H, 3-H);
 $J_{2,3}$ = 1-2 Hz, $J_{1,3}$ = $J_{2,4}$ = 1-2 Hz, $J_{6,7}$ = $J_{4,7}$ = 2,5 Hz, $J_{6n,6x}$ = 15,5 Hz;
 (s. Abb. 1, S. 7).



PFT-¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 32,70 (t, 6-C, J_{CH} = 137 Hz), 40,04 (d, 1-C, J_{CH} = 162 Hz), 53,80 (d, 4-C, J_{CH} = 162 Hz), 107,85 (t, 7-C, J_{CH} = 156 Hz), 139,52 (d, J_{CH} = 170,5 Hz, 2-C oder 3-C), 142,11 (d, J_{CH} = 167,5 Hz, 3-C oder 2-C), 148,54 (s, 5-C).

IR (CCl₄) : u.a. 3100 (w), 3070 (w), 3040 (s), 2980 (s), 2920 (m), 1668 (m, C=CH₂), 1547 (w, C=C), 1418, 1290, 880, 682 cm⁻¹ (s. Abb. 13)

UV (Cyclohexan) : λ_{max} = 201 nm, ϵ ~ 1000

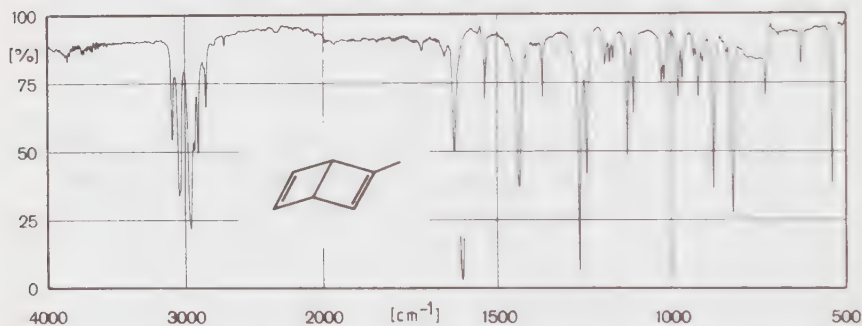
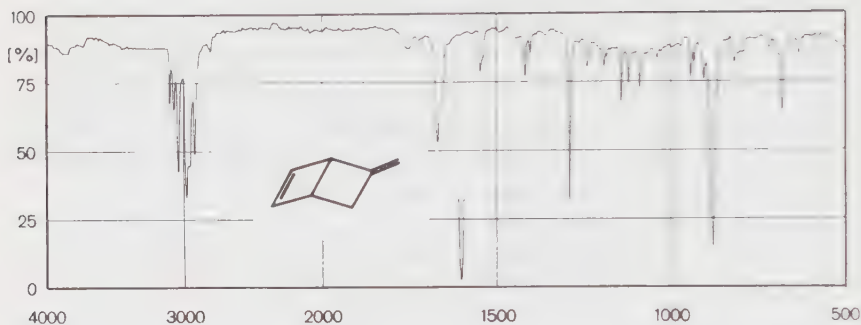
MS (70 eV) : m/e = 92 (33%, M⁺), 91 (100%, C₇H₇⁺), 65 (19%, C₅H₅⁺), 51 (6%, C₄H₃⁺), 39 (11%, C₃H₃⁺), 26 (3%, C₂H₂⁺).

MS-Hochauflösung : C₇H₈ Ber.: 92,0638
 Gef.: 92,0638

Analyse : C₇H₈ Ber.: C 91,25 H 8,75
 Gef.: C 91,10 H 8,84

Das Nebenprodukt konnte als Methyldewarbenzol 12 identifiziert werden, das zusätzlich durch unabhängige Synthesen, katalytische Hydrierung und Thermolysen charakterisiert wurde¹⁴⁾.

Abb. 13: IR-Spektren von 1a und 12



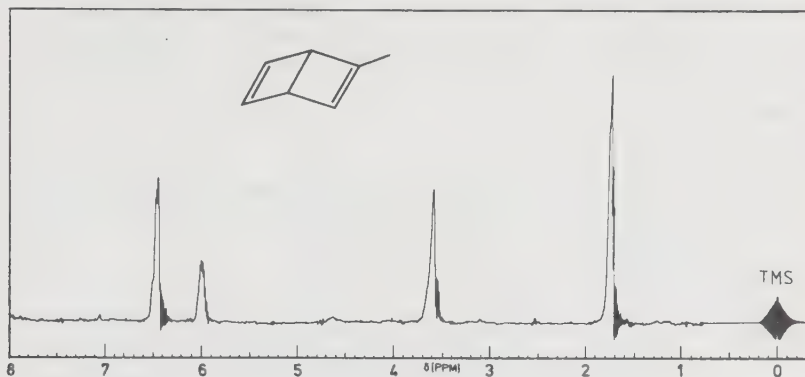
$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,74 (m, 3 H, 7- H_3), 3,60 (m, 2 H, 1-H, 4-H),
 5,98 (m, 1 H, 3-H), 6,45 (m, 2 H, 5-H, 6-H);
 (s. Abb. 14).



IR (CCl_4) : u.a. 3095 (m), 3040 (s), 2960 (vs), 2905 (m), 2850 (m),
 1625 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1540 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1435, 1265, 1240, 1125,
 880, 825 cm^{-1} (s. Abb. 13).

GC-MS (70 eV): m/e = 92 (100%, M^+), 91 (100%, C_7H_7^+), 77 (2%, C_6H_5^+),
 65 (26%, C_5H_5^+), 39 (28%, C_3H_3^+).

Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum von 12



7.2.1.11. 3-Formylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (17)

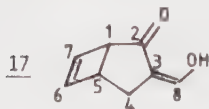
2,88 g einer 55%igen Suspension von Natriumhydrid (0,066 mol) in O_l wurden zur Entfernung des Mineralöls dreimal mit je 10 ml trockenem Pentan gewaschen, das Pentan jeweils abdekantiert und der Rückstand bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Unter Argon fügte man 300 ml Ether (über LiAlH_4 frisch dest.) zu und gab zu dieser Suspension eine Lösung von 3,46 g (0,032 mol) Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (16) (s. 7.3.1.6) und 38,0 g (0,52 mol) Ameisensäureethylester in 100 ml absolutem Ether. Man startete die Reaktion durch Zugabe von 0,2 ml Methanol und rührte 26 h unter Rückfluß. Man gab 2,0 ml Methanol zu, rührte 1 h bei Raumtemperatur, kühlte auf 0°C und versetzte mit 50 ml Wasser. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde die etherische Phase viermal mit je 50 ml 1-n-NaOH extrahiert, die vereinigten wäßrigen Phasen mit 3-n-HCl auf pH = 2 angesäuert und viermal mit je 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit 50 ml ges. NaCl-Lösung und trocknete über MgSO_4 . Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor ergab eine kristalline Substanz.

Ausbeute : 2,78 g (64% d. Th.)

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Teil der Substanz gereinigt, indem sie bei 90-100°C/0,01 Torr sublimiert wurde; anschließend kristallisierte man aus Ether/Pentan um und sublimierte nochmals bei 55°C/0,05 Torr.

Schmp. : 69-71°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,0-2,7 (m, 2 H, 4n-H, 4x-H), 3,2-3,7 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 6,23 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7,45 (m, 1 H, 8-H), 9,21 (br. s, 1 H, -OH).



IR (KBr) : u.a. 3300-2200 (s, -OH, intram. assoz.), 3120 (vw), 3045 (w), 2960 (m), 2940 (m), 1685 (s, C=O), 1590 (s, C=C), 1520, 1420, 1320, 1190, 770, 673 cm^{-1} .

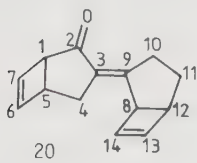
MS (70 eV) : m/e = 136 (68%, M^+), 135 (15%, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2^+$), 107 (100%, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$), 79 (81%, C_6H_7^+), 77 (67%, C_6H_5^+), 39 (45%, C_3H_3^+), 26 (82%, C_2H_2^+).

MS (Hochaufl.): $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ Ber.: 136,0524
Gef.: 136,0517

Analyse : $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ Ber.: C 70,57 H 5,92
Gef.: C 70,55 H 5,98

Führt man die Formylierung statt mit einem 16-fachen Überschuß an Ethylformiat nur mit der 1,6-fachen Menge unter identischen Reaktionsbedingungen durch, so verringert sich die Ausbeute an 17 auf ca. 10% und man isoliert stattdessen zu etwa 60% (ca. 20% reisoliertes 16 berücksichtigt) das durch Aldolkondensation und anschließende Dehydratisierung entstandene dimere Keton 20. Von den vier möglichen Isomeren ist die Struktur 20 stellvertretend angegeben. Hinweise auf das Vorliegen eines Isomeren-gemisches existieren nicht. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde eine Probe durch PGC gereinigt (1,7 m DC 500, 150°C, 100 ml/min, t_R = 74 min).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 1,25-1,95 (m, 2 H, 11- H_2), 2,1-2,9 (m, 4 H, 4- H_2 , 10- H_2), 3,10-3,65 (m, 4 H, 1-H, 5-H, 8-H, 12-H), 5,98 (m, 2 H, 13-H, 14-H), 6,04 (m, 1 H, 6-H oder 7-H), 6,25 (m, 1 H, 7-H oder 6-H).



IR (Film) : u.a. 3115 (w), 3040 (w), 2940 (s), 2860 (w), 1698 (vs, C=O), 1630 (vs, zentr. C=C), 1560 (w, Cyclobuten C=C), 1240, 1165, 1000, 750 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 198 (38%, M^+), 197 (36%, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}^+$), 170 (76%, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^+$), 107 (32%, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$), 91 (100%, C_7H_7^+), 77 (56%, C_6H_5^+), 39 (69%, C_3H_3^+), 26 (38%, C_2H_2^+).

MS (Hochaufl.) : $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber.: 198,1045
Gef.: 198,1045

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\pi \rightarrow \pi}^*$ = 257 nm, ϵ = 13000
 $\lambda_{n \rightarrow \pi}^*$ = 343 nm, ϵ = 260

Analyse : $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber.: C 84,81 H 7,12
Gef.: C 84,88 H 7,13

7.2.1.12. p-Toluolsulfonsäureazid²⁴⁾

Eine Lösung von 35,75 g (0,55 mol) Natriumazid in 100 ml Wasser und 200 ml 90%igem Ethanol versetzte man mit einer 45°C warmen Lösung von 95,25 g (0,50 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 500 ml 99%igem Ethanol und rührte 3 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor wurden zum Rückstand 600 ml Wasser gegeben, die sich abscheidende Azidphase abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Saugfiltration ergab eine farblose ölige Substanz, die im Kühlschrank auskristallisierte.

Ausbeute : 74,1 g (75% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) = 2,47 (s, 3 H), 7,25-8,00 (m, 4 H).

IR (Film) : u.a. 3050 (w), 2980 (w), 2920 (w), 2125 (vs, -N_3),
1595 (s, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1492 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1370, 1190,
1165, 1084, 812, 748, 660 cm^{-1} .

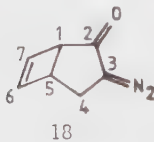
7.2.1.13. 3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (18)

Zu einer Lösung von 1,90 g (0,014 mol) Formylketon 17 und 2,96 g (0,015 mol) Tosylazid in 125 ml absolutem THF (frisch über LiAlH_4 dest.) gab man bei 0°C unter Argon 2,91 ml (2,04 g = 0,031 mol) frisch destilliertes Diethylamin und rührte 5 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 500 ml Wasser wurde einmal mit 150 ml und viermal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert (zur besseren Phasentrennung gab man NaCl zu), die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen mit 30 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Einrotieren am Rotavapor ergab 3,2 g öliges Rohprodukt, das zur Entfernung des noch vorhandenen Tosylazids zweimal über 25 cm Florisil mit Pentan/Ether (3:1) als Laufmittel chromatographiert wurde.

Ausbeute : 1,35 g (72% d. Th.)

Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe nochmals bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 2,94-3,47 (kompl. Sign., 4 H, 1-H, 5-H, 4n-H, 4x-H), 6,23 und 6,33 (m, 2 H, 6-H, 7-H).



IR (Film) : u.a. 3115 (vw), 3045 (w), 2940 (m), 2860 (w), 2085 (vs, $\text{C}=\text{N}_2$), 1655 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1455, 1330, 1295, 1260, 1237, 781, 681 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 134 (38%, M^+), 106 (12%, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}^+$), 78 (100%, C_6H_6^+), 77 (58%, C_6H_5^+), 52 (85%, C_4H_4^+), 39 (45%, C_3H_3^+).

MS (Hochaufl.): $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ Ber.: 134,0480
Gef.: 134,0477

Analyse	: $C_7H_6N_2O$	Ber.: C	62,68	H	4,51	N	20,89
		Gef.: C	62,54	H	4,57	N	20,85

7.2.1.14. Ester 9 durch Photolyse des Diazoketons 18

Eine Lösung von 0,545 g (0,0041 mol) Diazoketon 18 in 95 ml absolutem Methanol wurde zunächst 1 h mit trockenem Argon entgast und anschließend bei Raumtemperatur solange belichtet (Pyrex, Philips-HPK-125 W), bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten war (70 min, ca. 94 ml N_2). Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert, wobei 0,336 g einer farblosen Flüssigkeit isoliert wurden.

AGC (25 m PPG, 80°C): 98% rein

exo -9: 20%, t_R = 13,7 min

endo-9: 80%, t_R = 15,4 min

Voneinander unabhängige Versuche führten jeweils zum gleichen Isomerenverhältnis. Retentionszeitenvergleich mit dem nach 7.2.1.7 hergestellten Produkt erlaubt die Zuordnung, daß es sich bei dem bevorzugt gebildeten Produkt um das endo-Isomere handelt.

1H -NMR (CCl_4): δ (ppm) = 3,55, $-OCH_3$, endo-9
3,60, $-OCH_3$, exo -9

Durch PGC-Abtrennung (1,7 m DC 550, 100°C, 130 ml/min; $t_{R,exo-9}$ = 10,3 min, $t_{R,endo-9}$ = 11,6 min) wurde das endo-Isomere auf 95% angereichert.

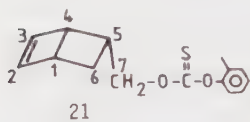
1H -NMR-, IR- und MS-spektroskopischer Vergleich mit dem Ester von 7.2.1.7 zeigte eindeutig die Identität der beiden auf unabhängigem Wege hergestellten Produkte.

7.2.1.15. Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5-hydroxymethyl-2'-methylphenylthioncarbonat (21)

25 mg (0,23 mmol) Alkohol 10 in 1,0 ml trockenem Pyridin wurde bei 0°C unter Rühren mit einer Lösung von 55 mg (0,29 mmol) 2-Methylphenylthionkohlen säurechlorid²⁶⁾ in 0,06 ml absolutem 1,4-Dioxan versetzt und für drei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Man gab 3 ml Eiswasser zu,

extrahierte mit 2,5 ml Benzol, wusch mit 1 ml Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isolierte man etwa 70 mg einer leicht gelblichen, viskosen Flüssigkeit, die nicht weiter gereinigt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,2-1,7 (m, 1 H, 6n-H), 2,0-3,1 (m, 2 H, 5x-H, 6x-H), 2,18 (s, 3 H, arom. $-\text{CH}_3$), 3,1-3,6 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 4,37-4,61 (dd, 2 H, 7-H₂), 6,28 (t, 1 H, 3-H, $J = 2$ Hz), 6,41 (t, 1 H, 2-H, $J = 2$ Hz), 6,95-7,4 (m, 4 H, arom. Prot.).



IR (Film) : u.a. 3030 (vw), 2960 (w), 2860 (vw), 1492 (w, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1390 (w, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1332, 1265, 1210, 1180 cm^{-1} .

7.2.1.16. Pyrolyse des Thioncarbonats 21

Jeweils 0,02 ml einer etwa 10%igen Lösung des Thioncarbonats 21 in Benzol wurden mit n-Heptan als internem Standard in einem vertikalen Strömungsreaktor pyrolysiert, indem die Lösung in zwei Portionen durch ein Septum injiziert wurde und man das Pyrolysat in zwei hintereinandergeschalteten, auf -196°C gekühlten Vorlagen auffing. Zur Reinigung wurden die Produkte einmal bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert, anschließend gaschromatographisch untersucht.

Trotz Variation der Temperatur (280 - 570°C) und des Drucks (10^{-3} bis 2 Torr) konnte aber 1a nicht abgefangen werden, sondern nur die thermischen Folgeprodukte 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (4) und Toluol (22).

AGC (40 m OV 101, 35°C): $t_{\text{R},1a} = 18,5$ min,

$t_{\text{R},22} = 26,1$ min,

$t_{\text{R},4} = 31,5$ min.

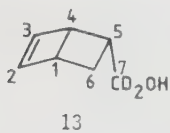
7.2.2. Synthesen zum 7,7-(²H₂)-5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (15)

7.2.2.1. 7,7-(²H₂)-5-Hydroxymethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (13)

Darstellung : analog 7.2.1.8; 3,85 g (0,028 mol) Ester 9 in 14 ml Ether wurde mit 0,76 g (0,018 mol) LiAlD₄ (mind. D-Gehalt: 98%) in 30 ml Ether umgesetzt.

Ausbeute : 2,65 g (86% d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,38 (ddd, 1 H, 6n-H), 1,6-2,9 (kompl. Sign., 2 H, 5x-H, 6x-H), 2,48 (s, 1 H, -OH), 3,05-3,4 (m, 1 H, 1-H), 3,45 (dt, 1 H, 4-H), 6,28 (t, 1 H, 3-H), 6,39 (t, 1 H, 2-H);
J_{2,3} = 2 Hz, J_{1,3} = J_{2,4} = 2 Hz, J_{1,2} = J_{3,4} < 0,5 Hz, J_{1,6n} = 2,5 Hz, J_{5x,6n} = 5,5-6,0 Hz, J_{6x,6n} = 11 Hz, J_{1,4} = 2 Hz, J_{4,5x} = 8 Hz.



IR (Film) : u.a. 3600-3100 (s, -OH, interm. assoz.), 3095 (m), 3025 (m), 2970 (s), 2925 (m), 2855 (m), 2190 (w, -CD₂), 2090 (w, -CD₂), 1550 (w, C=C), 1440, 1298, 1130, 1112, 983, 741 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 112 (1%, M⁺), 93 (6%, C₇H₇D⁺), 79 (100%, C₆H₇⁺), 77 (44%, C₆H₅⁺).

D-Gehalt : Lt. ¹H-NMR: mind. 1,90 g-Atom D/mol (als Standard dienen die olefinischen Protonen 2-H und 3-H).

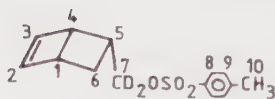
7.2.2.2. 7,7-(²H₂)-Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5-hydroxymethyltosylat (14)

Darstellung : analog 7.2.1.9; 2,50 g (0,022 mol) 13 in 28 ml Pyridin wurden mit 8,65 g (0,045 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt.

Bei diesem Ansatz wurden 6,42 g eines hochviskosen Öls isoliert, das sich ¹H-NMR-spektroskopisch als 83% reines Tosylat (Verunr. TsCl) erwies. Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe durch dreimaliges Umkristallisieren aus Petrolether (50/60) bei -78°C gereinigt.

Ausbeute : 5,33 g (90% d. Th.) an 14

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,31 (ddd, 1 H, 6n-H), 1,7-3,0 (kompl. Sign., 2 H, 5x-H, 6x-H), 2,47 (s, 3 H, 10- H_3), 3,0-3,4 (m, 1 H, 1-H), 3,34 (m, 1 H, 4-H), 6,06 (t, 1 H, 3-H), 6,33 (t, 1 H, 2-H), 7,37 (br. d, 2 H, 9- H_2), 7,77 (br. d, 2 H, 8- H_2);
 $J_{2,3} = 2 \text{ Hz}$, $J_{1,3} = J_{2,4} = 2 \text{ Hz}$, $J_{1,2} = J_{3,4} < 0,5 \text{ Hz}$, $J_{6x,6n} = 12 \text{ Hz}$, $J_{5x,5n} = 6 \text{ Hz}$, $J_{1,6n} = 2,5 \text{ Hz}$, $J_{8,9} = 8,0-8,5 \text{ Hz}$.



14

IR (Film) : u.a. 3090 (vw), 3030 (m), 2970 (m), 2930 (m), 2850 (vw), 2230 (vw, $-\text{CD}_2$), 2150 (vw, $-\text{CD}_2$), 1598 (m, arom. C=C), 1545 (vw, C=C), 1492 (w, arom. C=C), 1360, 1190, 1177, 960 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 155 (45%, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2^+$), 91 (100%, C_7H_7^+), 77 (3%, C_6H_5^+), 65 (23%, C_5H_5^+), 39 (12%, C_3H_3^+).

7.2.2.3. 7,7-($^2\text{H}_2$)-5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (15)

Darstellung : analog 7.2.1.10; 2,50 g (0,0094 mol) 14 in 10 ml DMSO wurden mit 7,4 g (0,066 mol) KO-t.-Butylat in 100 ml DMSO umgesetzt.

Ausbeute : 0,450 g (51% d. Th.)

PGC (1,7 m DC 550, 50°C, 91 ml/min): $t_R = 7,3 \text{ min}$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 2,15-3,05 (dq, 2 H, 6n-H, 6x-H), 3,32 (m, 1 H, 1-H), 3,79 (t, 1 H, 4-H), 6,29 (m, 2 H, 2-H, 3-H);
 $J_{1,4} = 2 \text{ Hz}$, $J_{6n,6x} = 15,5 \text{ Hz}$;
 (s. Abb. 1, S. 7).

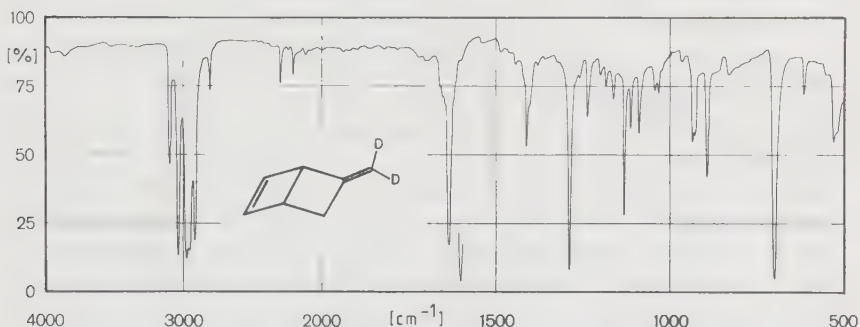


IR (CCl_4) : u.a. 3100 (m), 3035 (s), 2975 (s), 2920 (s), 2810 (w), 2300 (w, $=\text{CD}_2$), 2210 (w, $=\text{CD}_2$), 1635 (s, C= CD_2), 1545 (vw, C=C), 1414, 1290, 1133, 896, 700 cm^{-1} (s. Abb. 15).

MS (70 eV) : m/e = 94 (25%, M^+), 93 (100%, $\text{C}_7\text{H}_5\text{D}_2^+$), 92 (30%, $\text{C}_7\text{H}_6\text{D}^+$ / $\text{C}_7\text{H}_4\text{D}_2^+$), 67 (8%, $\text{C}_5\text{H}_3\text{D}_2^+$).

D-Gehalt : aus $^1\text{H-NMR}$: $1,90 \pm 0,02$ g-Atom D/mol
 (Standard: 2-H und 3-H)
 aus MS (10,5 eV): $1,91 \pm 0,01$ g-Atom D/mol
 (0,97% D_0 ; 6,68% D_1 ; 92,34% D_2)

Abb. 15: IR-Spektrum von 15



7.2.3. Reaktionen des 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a)

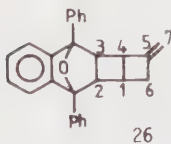
7.2.3.1. Addition an 1,3-Diphenylisobenzofuran (23)

Zu 0,130 g (0,0014 mol) 1a in 18 ml trockenem Benzol gab man eine Lösung von 0,404 g (0,0015 mol) 23 in 9 ml Benzol und rührte 4 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wobei 50-60 mg einer weißen, kristallinen Substanz isoliert wurden, die neben dem Additionsprodukt 26 lt. DC-Untersuchung (CH_2Cl_2) noch zwei Verunreinigungen in geringen Mengen enthält.

Schmp. : $143-145^\circ\text{C}$

IR (KBr) : u.a. 3055 (w), 2950 (w), 1660 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 1593 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1448, 1275, 938, 745, 703, 694, 644 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,2-2,6 (m, 1 H, 1-H), 2,65-3,15 (kompl. Sign., 5 H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H₂), 4,85 (m, 2 H, 7-H₂), 6,9-7,9 (kompl. Sign., 14 H, arom. Prot.).



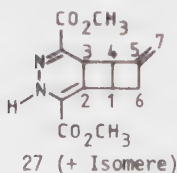
MS (70 eV) : m/e = 270 (100%, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}^+$), 165 (6%, $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$), 105 (10%, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$), 91 (3%, C_7H_7^+), 77 (10%, C_6H_5^+).

7.2.3.2. Addition an 3,6-Bis-(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (24)

Zu 25,0 μl (~ 21 mg = 0,23 mmol) 1a in 3,0 ml trockenem Dioxan tropfte man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 43,3 mg (0,22 mmol) 24 (s. 7.2.5.10) in 3,0 ml Dioxan, wobei jeweils spontane Entfärbung und Gasentwicklung zu beobachten war. Nach weiterem zweistündigen Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen, der Rückstand aus Chloroform/Pentan (1:2) umkristallisiert. Spektroskopische Untersuchung zeigte, z.B. an der Lage der CH_3 -Signale im $^1\text{H-NMR}$, daß es sich bei der so gewonnenen Substanz um ein Gemisch mehrerer Isomeren handelte, das aber nicht weiter aufgetrennt wurde. Variation der Reaktionstemperatur (-25°C bis $+25^\circ\text{C}$), des Verhältnisses 24 : 1a (0,8 - 1,0) und des Lösungsmittels (CHCl_3 , chrom. über bas. Al_2O_3) führte ebenfalls nur zu Isomerengemischen.

Schm.-bereich : $130-135^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,3-3,9 (kompl. Sign., 6 H, 1-H, 3-H, 4-H, 6-H₂, -NH), 3,89 und 3,95 (s, 3 H, - OCH_3), 4,6-5,1 (kompl. Sign., 2 H, 7-H₂).



27 (+ Isomere)

IR (KBr) : u.a. 3600-3100 (m, -NH), 3065 (vw), 2950 (m), 2910 (m), 2850 (w), 1735 (s, C=O), 1670 (w, C=C), 1435, 1338, 1290, 1255, 1240, 1110 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 262 (2%, M^+), 203 (13%, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2^+$), 197 (24%,

$C_8H_9N_2O_4^+$, 91 (50%, $C_7H_7^+$), 66 (100%, $C_5H_6^+$), 59 (43%, $C_2H_3O_2^+$).

MS (Hochaufl.): $C_{13}H_{14}N_2O_4$ Ber.: 262,0953
Gef.: 262,0948

UV (Ethanol) : $\lambda_{max.} = 276 \text{ nm}$, $\epsilon = 7300$

Analyse : Eine korrekte Elementaranalyse von 27 wurde nicht erhalten. Dies hatte seinen möglichen Grund in der Empfindlichkeit der Addukte gegenüber nachfolgenden Autoxidationsprozessen, die erst kürzlich für die Reaktion von Tetrazinen mit cis,cis-1,5-Cyclooctadienen nachgewiesen wurden^{29a}.

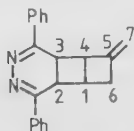
7.2.3.3. Addition an 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (25)

Zu 43,2 mg (0,47 mmol) 1a in 5,0 ml absolutem Chloroform (über bas. Al_2O_3 chrom.) tropfte man langsam eine Lösung von 98,0 mg (0,42 mmol) 42^{29c} in 5,0 ml $CHCl_3$ und rührte vier Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die kristalline Substanz zweimal aus Toluol umkristallisiert.

Durch Beobachtung der Entfärbung der roten Tetrazinlösung konnte festgestellt werden, daß die Addition von 25 an 1a wesentlich langsamer (ca. 3 h bei 25°C) als die spontane Addition von 24 an 1a verläuft (7.2.3.2). Die spektralen Daten weisen auf ein Isomerengemisch hin, wobei die 4,5-Dihydrostruktur von 28 bevorzugt zu sein scheint. Unterschiedliche Versuchsbedingungen (Lösungsmittel: $CHCl_3$, Benzol, Toluol; Temperatur: -50°C bis + 25°C; molares Verhältnis 25 : 1a = 0,24, 0,3, 0,8 und 0,9) brachten keine Veränderung der Ergebnisse.

Schm.-bereich : 100-110°C

1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 2,85-3,45 (kompl. Sign., 3 H, 1-H, 6-H₂), 3,75 (m, 1 H, 4-H), 3,83 (t, 2 H, 2-H, 3-H), 5,01 (m, 2 H, 7-H₂), 7,2-8,10 (m, 10 H, arom. Prot.).



28

IR (KBr) : u.a. 3060 (m), 2960 (m), 2915 (w), 1670 (m, C=CH₂),
1590 (m, arom. C=C), 1560, 1530, 1495 (w, arom. C=C),
1445, 1370, 1345, 755, 690 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 298 (67%, M⁺), 297 (75%, C₂₁H₁₇N₂⁺), 232 (24%,
C₁₆H₁₂N₂⁺, 102 (100%, C₇H₄N⁺), 77 (73%, C₆H₅⁺).

MS (Hochaufl.): C₂₁H₁₈N₂ Ber.: 298,1470
Gef.: 298,1470

Analyse : Keine korrekten Werte, siehe Bemerkung unter 7.2.3.2.

7.2.3.4. Katalytische Hydrierung

3,0 ml einer etwa 0,5%igen Lösung von 1a in n-Decan wurden 5 h bei Raumtemperatur und Normaldruck an 10% Pd/C hydriert. Gaschromatographischer Vergleich mit authentischem Material wies Methylcyclohexan (29) als Hauptprodukt der Hydrierung aus.

AGC: 25 m PPG, 70°C: t_{R,29} = 2,7 min,
25 m CW, 45°C: = 3,9 min,
100 m PPG, 70°C: = 10,2 min,
50 m DC 200, 60°C: = 12,6 min,
40 m OV 101, 35°C: = 20,2 min.

Die sich hieran anschließenden quantitativen Messungen der Hydrierwärmen³⁷⁾ wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel mit Pd/C als Katalysator bei 25,0°C durchgeführt. Neben dem Olefin 1a wurden zum Vergleich auch die bicyclischen Systeme 30, 32, 34 und 35 (Abschn. 7.2.5), ebenfalls in Cyclohexan bei 25,0°C, vermessen. Dazu wurden jeweils ca. 70-150 mg, je nach Anzahl der Doppelbindungsäquivalente, eingewogen. Die Produktanalyse nach der vollständigen Hydrierung erfolgte gaschromatographisch und ist in Tabelle 19 zusammengefaßt. Von den vier Nebenprodukten konnte nur das n-Heptan nachgewiesen werden, die anderen drei sind mit A, B und C gekennzeichnet.

Spalte 7 der Tabelle zeigt die berechneten Hydrierwärmen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die in Klammern angegebenen Werte mit einer mehr oder weniger großen Ungenauigkeit infolge der chemisch nicht eindeutigen Hydrierung behaftet sind:

Tabelle 19: Produktanalyse der Hydrierwärmemessungen

Edukte	$t_{R[\text{min}]^{\text{a)}}$	Produkte [%]					ΔH_{298} [kcal/mol]
		<u>A</u>	<u>B</u>		<u>C</u>		
$t_{R[\text{min}]^{\text{a)}}$	-	13,8	15,1	16,2	16,5	18,4	—
<u>1a</u> 	16,7	1,3	11,5	0,6	1,9	84,8	-(125-130)
<u>30</u> 	22,6	-	-	0,5	-	99,5	- 59,4
<u>32</u> 	21,5	2,0	15,2	<0,1	3,6	79,2	-(90,2)
<u>34</u> 	18,5	<0,1	4,8	<0,1	0,4	94,9	-(89,6)
<u>35</u> 	16,8	-	-	0,1	-	99,9	- 92,9

a) AGC-Retentionszeit, 40 m OV 101, 40°C;

7.2.3.5. Reduktion mit Diimin

0,2 ml einer etwa 3%igen Lösung (~0,06 mmol) 1a in n-Decan wurden mit 0,8 ml Pyridin und 2,30 g (12,0 mmol) Kaliumazodicarboxylat (s. 7.2.5.2) zu einem Brei verrührt. Zu dieser Mischung tropfte man unter Eiskühlung 3,8 ml Essigsäure so zu, daß mäßige N_2 -Entwicklung zu beobachten war. Nach vollständiger Säurezugabe wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung gab man 5,5 ml Wasser zu, extrahierte die Mischung dreimal mit je 0,3 ml n-Decan, wusch die vereinigten n-Decanextrakte einmal mit 0,3 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung, einmal mit 0,3 ml Wasser und trocknete über Na_2SO_4 . Die abfiltrierte Lösung wurde dann gaschromatographisch untersucht. In einem weiteren Versuch wurden 0,2 ml der ca. 3%igen Lösung von 1a in n-Decan mit 1,50 g (7,7 mmol) Kaliumazodicarboxylat (KAD) umgesetzt.

In beiden Fällen wurden als Produkte die drei Bicyclen 30, 31 und 32 identifiziert, deren quantitative Verteilung in Abhängigkeit des Überschlusses an KAD Tabelle 20 wiedergibt:

Tabelle 20: Produktverteilung der Diiminreduktion

Produkte	AGC-Retentionszeiten [min]		rel. Prod. [%]	
	100 m PPG, 80°C	50 m DC 200, 50°C	1:200 ^{a)}	1:130 ^{a)}
30 	11,1	10,4	39	6
31 	10,4	9,2	15	3
32 	11,4	10,0	46	91

a) = Verhältnis 1a:KAD

Anschließende katalytische Hydrierung (Pd/C) der Produkte der Diiminreduktion führte zu Methylcyclohexan.

7.2.3.6. Isomerisierung mit AgBF₄

0,3 ml einer ca. 1%igen Lösung von 1a in Cyclohexan wurden unter Zusatz von n-Heptan als innerem Standard mit einer Spatelspitze AgBF₄ versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 0,2 ml ges. NaHCO₃-Lösung wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet.

AGC (40 m OV ; 01, 35°C): Neben 64% nicht umgesetztem 1a waren 1% Toluol und 8% 5-Methylenbicyclohexa-1,3-dien (4) entstanden, der Rest hatte sich zersetzt.

7.2.4. Thermolysen

7.2.4.1. 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a)

Gasphase (Strömungssystem):

Jeweils 50-70 µl einer ca. 1%igen Lösung von 1a in n-Pentan wurden unter Zusatz von n-Heptan als innerem Standard im Strömungssystem mit Argon

als Trärgas thermolysiert und die Produkte bei -78°C kondensiert. Verfolgt wurde die Thermolyse im Temperaturbereich zwischen 110°C und 140°C bei Strömungsgeschwindigkeiten von 27 bis 196 ml/min ($\approx$ Kontaktzeiten zwischen 9 und 126 s). Weitere Messungen fanden bei 200°C statt. AGC-Analyse (25 m PPG, 60°C) ergab 4 als primäres Ringöffnungsprodukt, das je nach Versuchsbedingungen unterschiedlich stark zu 22 isomerisierte.

Lösung (ohne TCNE):

30 μl 1a und 30 μl TMS in 340 μl THF- d_8 wurden im NMR-Rohr bei $59,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ erhitzt und ^1H -NMR-spektroskopisch nach 20, 60, 150 und 270 min untersucht. Dabei konnte eindeutig die Ringöffnung von 1a zu 4 und anschließende Enreaktion von 1a mit 4 und von 4 mit sich selbst (s.a. 7.2.4.3) zu dimeren $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ -Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden. Laut GC-Analyse (40 m OV 101, 130°C , $t_R = 41 - 64$ min) entstanden 12 Produkte im Konzentrationsbereich von 0,7% bis 24%, wobei die beide Hauptprodukte jeweils rund 24% ausmachten.

Die GC-MS-Analyse (4 m gepackte Glassäule, 3% OV-17) zeigte, daß bei allen Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ -Systeme vorlagen, wobei das Gemisch der beiden Hauptprodukte folgendes Fragmentierungsmuster zeigte:

GC-MS (70 eV): $m/e = 184$ (22%, M^+), 169 (13%, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}^+$), 155 (9%, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^+$), 143 (25%, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^+$), 128 (34%, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$), 115 (29%, C_9H_7^+), 104 (14%, C_8H_8^+), 93 (100%, C_7H_9^+), 91 (90%, C_7H_7^+), 77 (34%, C_6H_5^+), 65 (19%, C_5H_5^+), 51 (12%, C_4H_3^+), 39 (21%, C_3H_3^+).

Durch HPLC (12,5 cm x 4,1 mm, C_{18} -3-OMe, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 74/26$, 2200 psi, 2,0 ml/min; $t_R = 12,9$ min) konnten die Hauptprodukte 46 und 47 auf 63% angereichert werden. Sie zeigten ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig die Abwesenheit der Cyclobutendoppelbindung.

^1H -NMR (CCl_4): δ (ppm) = 1,0-3,0 (kompl. Sign., 7 H), 2,72 (m, 2 H, benzyl. Prot.), 4,66 (m, 2 H, exo- CH_2), 7,07 (m, 5 H, arom. Prot.).



46 + 47

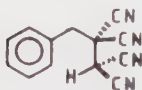
Lösung (mit TCNE):

Thermolysierte man 1a in Gegenwart von Tetracyanethylen (TCNE), so erfolgte, unabhängig vom Lösungsmittel (THF- d_8 , CD_3CN , CD_3COCD_3), nach der Ringöffnung 1a $\rightarrow$ 4 sofortige En-Reaktion von 4 mit TCNE zu 3-Phenyl-1,1,2,2-tetracyanpropan (51).

Schmp. : 129-131°C

Lit.⁴⁵⁾: 134-136°C

1H -NMR : THF- d_8 : δ (ppm) = 3,63 (s, 2 H), 5,70 (s, 1 H), 7,50 (s, 5 H).



CD_3CN : δ (ppm) = 3,60 (s, 2 H), 5,21 (s, 1 H), 7,54 (s, 5 H).

CD_3COCD_3 : δ (ppm) = 3,88 (s, 2 H), 6,03 (s, 1 H), 7,61 (s, 5 H).

IR (KBr) : u.a. 3070 (vw), 3035 (w), 2910 (s), 2900 (s), 2255 (vw, -CN), 1497 (m, arom. C=C), 1457, 1444, 767, 702, 693 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 220 (16%, M^+), 193 (20%, $C_{12}H_7N_3^+$), 91 (100%, $C_7H_7^+$), 77 (6%, $C_6H_5^+$), 65 (11%, $C_6H_5^+$).

Kinetische Messungen:

Die Kinetik der Ringöffnung von 1a wurde in Gegenwart eines 4-fachen Überschusses an TCNE in drei verschiedenen Lösungsmitteln (THF- d_8 , CD_3CN , CD_3COCD_3) im Temperaturbereich von 35,0-60,0°C durchgeführt, wobei die zeitliche Abnahme von 1a gegenüber einem inneren Standard (CH_2Cl_2) 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Dazu fertigte man jeweils Lösungen von 20,0 μl 1a (~0,19 mmol), 97 mg TCNE (0,76 mmol, aus Chlorbenzol umkristallisiert und bei 10^{-3} Torr und 80°C sublimiert), 4,0 μl CH_2Cl_2 (über neutr. Al_2O_3 chrom.) und 30 μl TMS in ca. 350 μl Lösungsmittel an, filtrierte in ein NMR-Rohr und schmolz dieses unter Argon ab. Im Anschluß an jede Thermolyse wurde die Lösung abgeschreckt und spektroskopisch (Varian NV-14) bei ca. 0°C vermessen.

Zur Klärung der Frage, inwieweit die Reaktionsgeschwindigkeit von der Höhe des Überschusses an TCNE abhängt, wurden zwei weitere Thermolysen in THF- d_8 bei 60,0°C und einem Konzentrationsverhältnis von 1a:TCNE = 1:2 bzw. 1:7 durchgeführt.

Zur Berechnung der Konzentrationen an 1a, die in Tabelle 21 zusammengefaßt sind, wurden Sätze von jeweils 40 Integralen herangezogen.

Tabelle 21: Thermolyse 1a → [4] → 51

T [°C]	t [min]	<u>1a</u> /TCNE	THF-d ₈	<u>1a</u> [%]	
				CD ₃ CN	CD ₃ COCD ₃
35,0	420	1:4	80,96	77,87	
	840		63,84	56,38	
	1260		51,10	44,35	
	1680		40,13	33,34	
	2100		31,38	25,26	
	2520		26,44	18,96	
40,0	210	1:4	80,53	76,97	
	420		63,03	57,37	
	630		50,27	44,61	
	840		41,06	34,74	
	1055			27,11	
	1070		32,56		
	1260		26,79	21,08	
45,0	60	1:4			89,99
	120		77,06	71,61	79,47
	240		59,26	53,44	62,14
	360		49,15	40,89	
	480		36,98	32,56	38,82
	600		28,64	21,72	
	660				24,60
	720		23,64	17,83	
50,0	60	1:4	78,79	76,57	
	120		63,70	61,73	
	180		50,62	46,80	
	240		42,87	36,98	
	300		33,92	29,00	
	360		26,81	22,17	
55,0	30	1:4	82,89	79,78	
	60		66,41	62,77	
	90		55,12	51,27	
	120		45,33	39,89	
	165		34,03	28,21	
	210		25,29	19,80	
60,0	15	1:4	81,87	82,08	85,01
	30		70,84	69,92	70,65
	45		59,56	53,90	58,64
	60				48,20
	75		40,59	35,37	39,74
	90				32,40
	105		29,31	24,50	26,94
	135		19,72	16,58	17,64

T [°C]	t [min]	<u>1a</u> /TCNE	1a [%]		
			THF-d ₈	CD ₃ CN	CD ₃ COCD ₃
60,0	15	1:2	86,17		
	30		71,74		
	45		60,47		
	75		42,11		
	105		28,16		
	135		20,79		
60,0	15	1:7	82,52		
	30		70,18		
	45		56,02		
	75		41,01		
	105		27,79		
	135		18,53		

Nach einem kinetischen Ansatz 1. Ordnung (ln c-t-Diagramme für THF-d₈ und CD₃CN: s. Abb. 16 und 17) resultieren hieraus die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 3 (S. 25) und 5 (S. 26). Die zugehörigen Arrheniusgleichungen (S. 26) sowie die nach der "Theorie des Übergangszustandes" berechneten Aktivierungsparameter (Tab. 6, S. 28) sind ebenfalls dem Abschnitt 2.3 zu entnehmen.

7.2.4.2. 7,7-(²H₂)-5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (15)

0,5 ml einer 20%igen Lösung von 15 in CCl₄ wurde im Strömungssystem bei 140°C (Kontaktzeit: ca. 36 s) thermolysiert. GC-Analyse (25 m PPG, 50°C) ergab einen 91%igen Umsatz zu 4a. Das ¹H-NMR-Spektrum des unumgesetzten, PGC-abgetrennten 15 (1,7 m DC 550, 50°C, 91 ml/min) zeigte einen Deuteriumgehalt von $d = 1,88 \pm 0,02$ g-Atom D/mol in der exo-Methylenposition, zu dessen Bestimmung ca. 80 Integrale ausgewertet wurden.

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 3,32 (m, 2 H, 6-H₂), 5,55-6,25 (kompl. Sign., 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H).

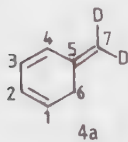


Abb. 16: $\ln c$ -t-Diagramm der Abnahme von 1a in THF- d_8

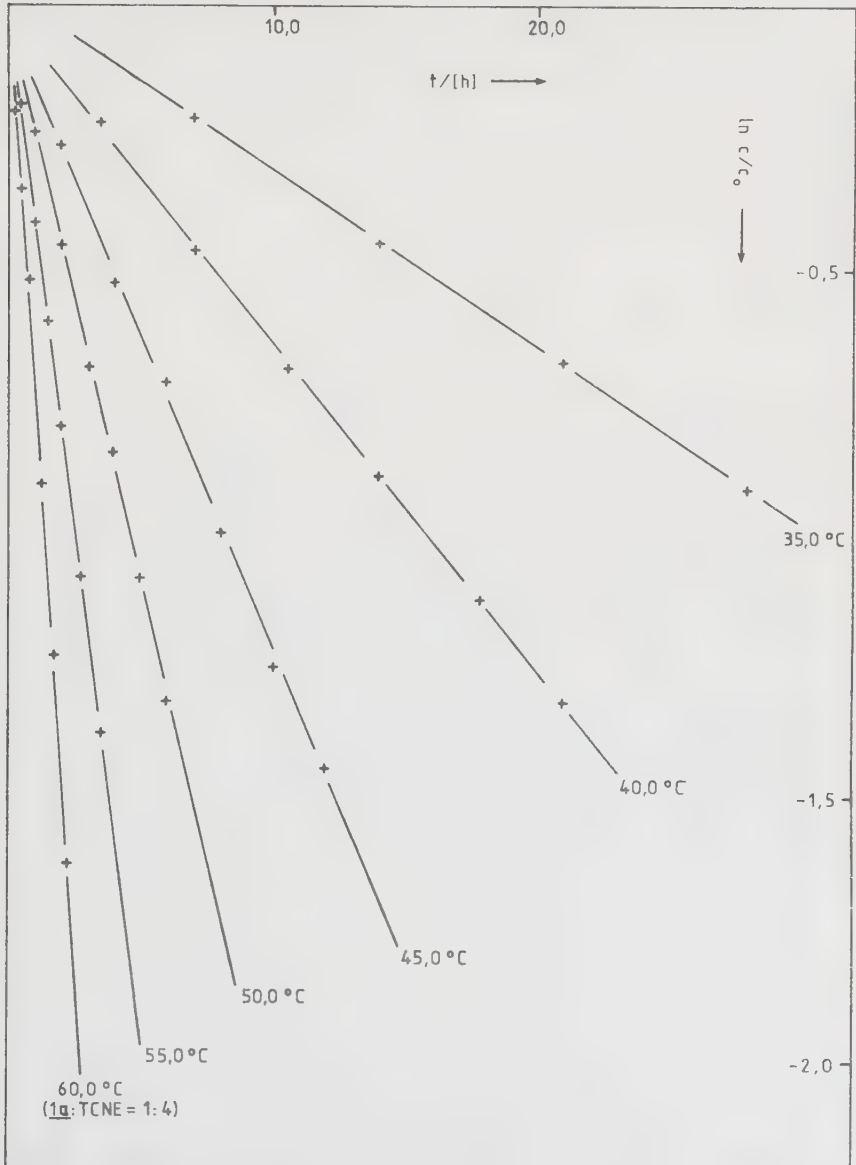
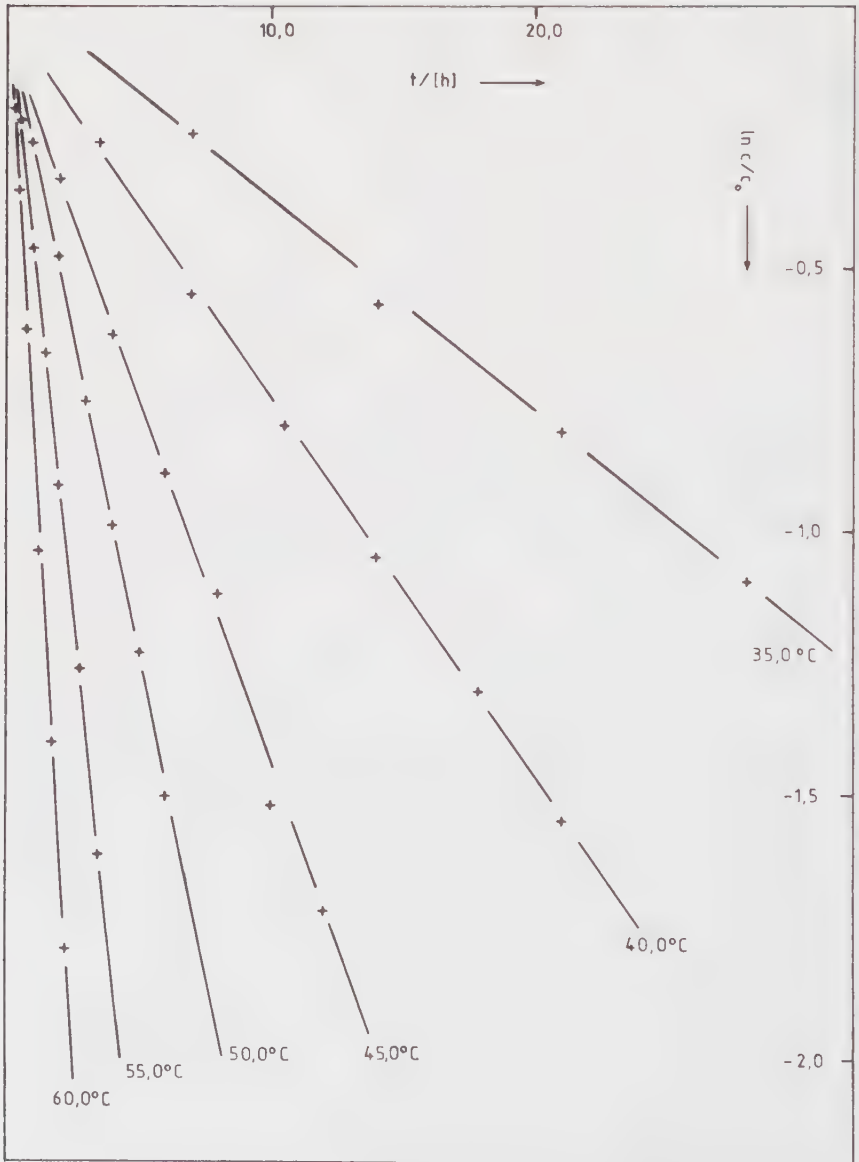


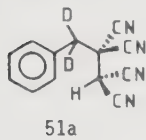
Abb. 17: $\ln c$ -t-Diagramm der Abnahme von 1a in CD_3CN



Zur Überprüfung der Deuteriummarkierung in 4a wurde dieses anschließend mit TCNE umgesetzt, indem man zu einer Thermolyselösung von 15 solange eine 1%ige Lösung von TCNE in Benzol tropfte, bis sich die gelbe TCNE-Lösung nicht mehr entfärbte. Man filterte den Niederschlag ab, wusch mehrmals mit n-Pentan und trocknete im Vakuum.

Schmp. : 129-131°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): δ (ppm) = 6,03 (s, 1 H), 7,60 (s, 5 H).



7.2.4.3. Thermolyse von 5-Methylen cyclohexa-1,3-dien (4) in Lösung

Etwa 80 μl 4 in 350 μl THF- d_8 wurden nach Zusatz von 40 μl TMS unter Argon in einem NMR-Rohr eingeschmolzen und bei $59,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermolysiert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung nach 35, 60 und 160 min zeigte bei Abnahme von 4 die katalytische Bildung von Toluol (ca. 20%) und das Entstehen von En-Dimerisationsprodukten (ca. 80%) der Struktur 49 bzw. 50. Durch AGC (40 m OV 101, 130°C , $t_R = 41 - 64$ min) konnten im $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ -Bereich insgesamt acht Produkte mit einem Anteil von 1% bis 38% nachgewiesen werden. Retentionszeitenvergleich mit den bei der Thermolyse von 1a erhaltenen Dimeren (7.2.4.1) ließ erkennen, daß alle acht Produkte sich auch im Zwölfkomponentengemisch der Thermolyse von 1a befanden.

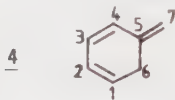
7.2.5. Referenzsubstanzen

7.2.5.1. 5-Methylen cyclohexa-1,3-dien (4)^{15d}

Eine Lösung von 0,12 ml (ca. 0,8 mmol) 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (48)⁴⁶ in 0,35 ml THF- d_8 wurde bei 10^{-3} Torr durch einen 350°C heißen Strömungsreaktor vakuumtransferiert und die bei -196°C

auskondensierten Produkte zur Reinigung bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigte nur eine geringe Verunreinigung (< 2%) an Toluol.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ (ppm) = 3,25 (m, 2 H, 6- H_2), 4,76 (m, 2 H, 7- H_2), 5,45-6,18 (kompl. Sign., 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H).



7.2.5.2. Kaliumazodicarboxylat¹⁶⁰⁾

In einem 1-l-Becherglas wurden unter Eisbadkühlung 50,0 g (0,43 mol) Azodicarbonamid mit 125 ml einer kalten, wäßrigen 1:1-KOH-Lösung zu einem Brei verrührt, wobei nach kurzer Zeit die Verseifung unter Aufschäumen und NH_3 -Entwicklung einsetzte. Nach Abklingen der Reaktion filtrierte man den Brei durch eine Fritte ab, löste den gelben Rückstand schnell in 350 ml kaltem Wasser und filtrierte wiederum die Lösung sofort durch eine Fritte in 1,4 l Ethanol, aus dem das Kaliumazodicarboxylat in Form gelblicher Kristalle ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit je 50 ml kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 68,2 g (82% d. Th.)

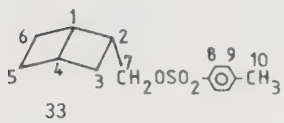
7.2.5.3. Bicyclo[2.2.0]hexan-2-hydroxymethyltosylat (33)

2,70 g (0,010 mol) des ungesättigten Tosylats 11 in 470 ml Methanol wurden mit 138,5g (0,714 mol) Kaliumazodicarboxylat zu einem Brei verrührt. Hierzu tropfte man über einen Zeitraum von 3 h 85,6 g (1,43 mol) Essigsäure langsam zu, rührte anschließend noch eine Stunde, versetzte mit 475 ml Wasser und extrahierte einmal mit 200 ml und fünfmal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten Extrakte wurden mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und 30 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor verblieben 2,60 g eines farblosen Öls, das sich als ca. 95% rein erwies.

Ausbeute : 2,47 g (91% d. Th.)

Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe aus Petrolether (40/60) bei -78°C umkristallisiert, wobei man ein bei Raumtemperatur farbloses Öl isolierte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,50-3,00 (kompl. Sign., 9 H, 1-H, 2-H, 3-H₂, 4-H, 5-H₂, 6-H₂), 2,40 (s, 3 H, 10-H₃), 4,12 (m, 2 H, 7-H₂), 7,30 (d, 2 H, 9-H₂, $J_{8,9} = 8,0-8,5$ Hz), 7,71 (d, 2 H, 8-H₂).



IR (Film) : u.a. 2960 (m), 2845 (w), 1598 (w, arom. C=C), 1488 (w, arom. C=C), 1358, 1189, 1174, 956, 938, 812, 665 cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/e = 155$ (33%, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2^+$), 94 (74%, $\text{C}_7\text{H}_{10}^+$), 91 (75%, C_7H_7^+), 79 (100%, C_6H_7^+), 54 (17%, C_4H_6^+), 41 (43%, C_3H_5^+).

Analyse	: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{SO}_3$	Ber.: C 63,14	H 6,81
		Gef.: C 63,20	H 6,67

7.2.5.4. 2-Methylbicyclo[2.2.0]hexan (30)

Zu einer Suspension von 0,22 g (0,0058 mol) LiAlH_4 in 10 ml trockenem Ether (frisch über LiAlH_4 dest.) tropfte man unter Rühren eine Lösung von 0,90 g (0,0034 mol) Tosylat 33 in 4 ml absolutem Ether so zu, daß der Ether leicht siedete. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur gab man unter Eiskühlung tropfenweise Wasser zu, bis die H_2 -Entwicklung abklang, versetzte mit 10 ml 10%iger H_2SO_4 und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und mit 5 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine kurze Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck wurde der Rückstand bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert, wobei 1,34 g einer farblosen Flüssigkeit isoliert wurden.

GC-Analyse (50 m PPG, 60°C ; 100 m PPG, 80°C ; 50 m DC 200, 50°C ; 70 m CW + KOH, 80°C) zeigte neben Ether zwei Produkte im Verhältnis 94:6, das endo-Methylisomere 30 und das exo-Methylisomere 31.

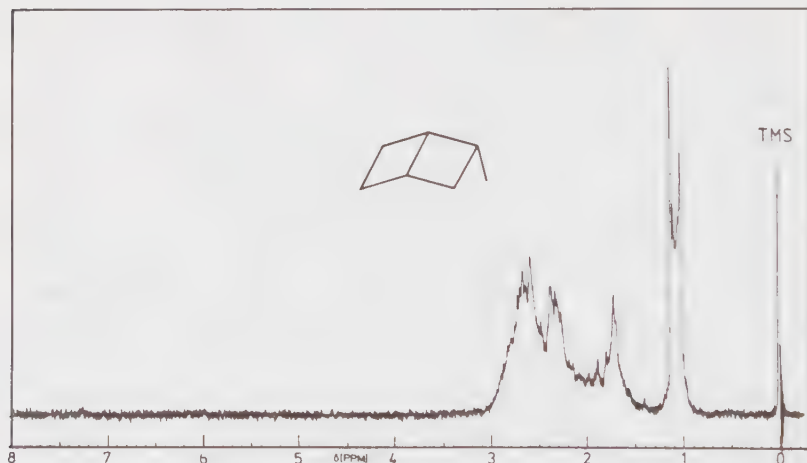
Die Isolierung von 30 und 31 erfolgte durch PGC (2,0 m CW, 55°C, 105 ml/min; $t_{R,31} = 18$ min, $t_{R,30} = 23$ min) mit einer Reinheit (70 m CW + KOH, 80°C; $t_{R,31} = 12,5$ min, $t_{R,30} = 13,1$ min) > 99,9% für 30 und ca. 96% für 31.

Ausbeute : 0,200 g (62% d. Th.) an 30 und 31

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) = 1,05 (d, 3 H, 7- H_3 , $J_{2,7} = 6,0$ Hz),
1,45-3,00 (kompl. Sign., 9 H, 1-H, 2x-H,
3- H_2 , 4-H, 5- H_2 , 6- H_2);
(s. Abb. 18)



Abb. 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 30



PFT- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 16,12 (q, 7-C), 19,31 (t, 5-C oder 6-C),
29,17 (t, 6-C oder 5-C), 30,47 (d, 2-C oder 4-C),
32,57 (d, 4-C oder 2-C), 36,08 (t, 3-C), 39,80
(d, 1-C).

IR (CCl_4) : u.a. 2950 (vs), 2850 (s), 1452, 1435, 1372, 1345,
1245 cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/e = 96$ (1%, M^+), 81 (43%, C_6H_9^+), 67 (27%, C_5H_7^+),
55 (100%, C_4H_7^+), 39 (43%, C_3H_3^+), 28 (42%, C_2H_4^+).

MS (Hochaufl.): C_7H_{12}

Ber.: 96,0939

Gef.: 96,0939

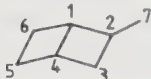
Analyse : C_7H_{12}

Ber.: C 87,42 H 12,58

Gef.: C 87,38 H 12,42

Als Nebenprodukt wurde zu 6% das exo-Methylisomere 31 identifiziert:

1H -NMR (CCl_4) : δ (ppm) = 1,07 (d, 3 H, 7- H_3 , $J_{2,7} = 7,0$ Hz), 1,55-2,90 (kompl. Sign., 9 H, 1-H, 2n-H, 3- H_2 , 4-H, 5- H_2 , 6- H_2).



31

IR (CCl_4) : u.a. 2950 (vs), 2920 (vs), 2850 (m), 1453, 1440, 1372, 1252 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 96 (1%, M^+), 81 (37%, $C_6H_9^+$), 67 (23%, $C_5H_7^+$), 55 (100%, $C_4H_7^+$), 39 (26%, $C_3H_3^+$), 28 (43%, $C_2H_4^+$).

Die katalytische Hydrierung von 30 und 31 an 10% Pd/C führte zu Methylcyclohexan als einzigem Produkt.

Bestimmung der Hydrierwärme von 30: s. 7.2.3.4.

7.2.5.5. 2-Methylenbicyclo[2.2.0]hexan (32)

Darstellung : analog 7.2.1.10; 1,80 g (0,0067 mol) Tosylat 33 in 8,0 ml DMSO wurden mit 5,92 g (0,048 mol) KO-t.-butylat in 80 ml DMSO umgesetzt. Nach Abdestillieren (Normaldruck, kurze Vigreux-Kolonne) des zur Extraktion verwandten n-Pentans verblieben 1,65 g einer farblosen Flüssigkeit.

AGC-Analyse (100 m PPG, 80°C; 50 m DC 200, 65°C; 50 m Marlophen, 60°C; 85 m OV 101, 40°C) zeigte neben Pentan zwei Produkte im Verhältnis 64:36, die Methylenverbindung 32 und das Isomere 34. Die Isolierung von 32 und 34 erfolgte durch zweimalige PGC (1. Trennung: 2,4 m ODPN, 40°C, 60 ml/min; $t_{R,34} = 11,0$ min, $t_{R,32} = 14,6$ min; 2. Trennung: 2,0 m PPG, 55°C, 145 ml/min, $t_{R,34} = 14$ min; 40°C, 160 ml/min, $t_{R,32} = 37$ min) mit einer Reinheit von >99,6% für 32 (AGC: 40 m OV 101,

40°C, $t_{R,32} = 21,5$ min) und > 99,8% für 34 (AGC: 70 m CW + KOH, 80°C, $t_{R,34} = 13,2$ min; 50 m Marlophen, 50°C, $t_{R,34} = 6,4$ min).

Ausbeute : 0,390 g (62% d. Th.) an 32 und 34

Die Struktur des exo-Methylenisomeren 32 resultiert eindeutig aus seinen spektralen Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,70-3,10 (kompl. Sign., 7 H, 3-H₂, 4-H, 5-H₂, 6-H₂), 3,23 (m, 1 H, 1-H), 4,66 (q, 2 H, 7-H₂, $J_{1,7} \sim J_{3,7} = 2$ Hz); (s. Abb. 19).

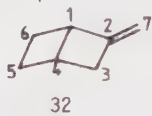
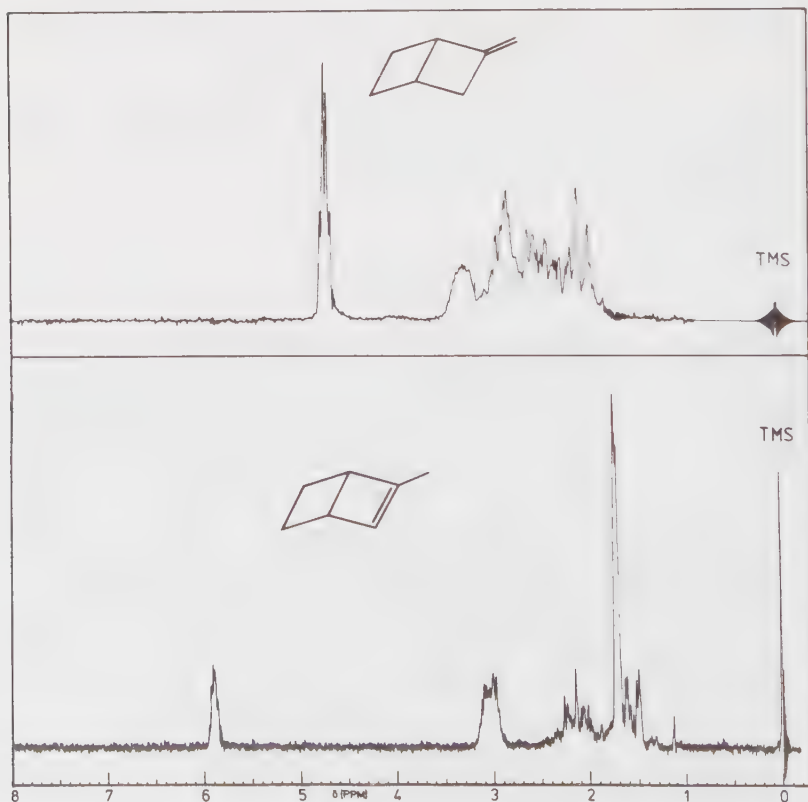


Abb. 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 32 und 34



PFT- ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 26,64 (t, 5-C oder 6-C), 27,39 (t, 6-C oder 5-C), 32,56 (d, 4-C), 39,47 (t, 3-C), 45,78 (d, 1-C), 105,59 (t, 7-C), 155,25 (s, 2-C).

IR (Film) : u.a. 3065 (w), 2970 (s), 2935 (s), 2850 (w), 1665 (m, $\text{C}=\text{CH}_2$), 873 cm^{-1} .

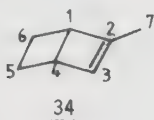
MS (70 eV) : m/e = 94 (5%, M^+), 79 (100%, C_6H_7^+), 77 (36%, C_6H_5^+), 66 (13%, C_5H_6^+), 53 (30%, C_4H_5^+), 39 (37%, C_3H_3^+), 27 (29%, C_2H_3^+).

MS (Hochauflösung) : C_7H_{10} Ber.: 94,0782
Gef.: 94,0780

Analyse : C_7H_{10} Ber.: C 89,29 H 10,71
Gef.: C 89,26 H 10,86

Das isomere Methylbicyclohexen 34 wurde ebenfalls spektroskopisch identifiziert:

^1H -NMR (CCl_4) : δ (ppm) = 1,25-2,00 (m, 2 H, 5n-H, 6n-H), 1,70 (d, 3 H, 7- H_3 , $J_{3,7} \sim 1\text{ Hz}$), 1,90-2,35 (m, 2 H, 5x-H, 6x-H), 3,03 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 5,88 (m, 1 H, 3-H);
(s. Abb. 19).



PFT- ^{13}C -NMR (CCl_4) : δ (ppm) = 14,94 (q, 7-C), 20,28 (t, 5-C oder 6-C), 23,46 (t, 6-C oder 7-C), 39,85 (d, 4-C), 45,14 (d, 1-C), 133,36 (d, 3-C), 151,10 (s, 2-C).

IR (Film) : u.a. 3025 (m), 2970 (s), 2935 (s), 2845 (m), 1620 (w, $\text{C}=\text{C}$), $1440, 810\text{ cm}^{-1}$.

MS (70 eV) : m/e = 94 (5%, M^+), 79 (100%, C_6H_7^+), 77 (54%, C_6H_5^+), 65 (12%, C_5H_5^+), 53 (12%, C_4H_5^+), 39 (31%, C_3H_3^+), 27 (19%, C_2H_3^+).

MS (Hochauflösung) : C_7H_{10} Ber.: 94,0782
Gef.: 94,0780

Analyse : C_7H_{10} Ber.: C 89,29 H 10,71
Gef.: C 88,98 H 10,69

Die katalytische Hydrierung der Isomeren 32 und 34 an 10% Pd/C ergab Methylcyclohexan als Hauptprodukt.

Bestimmung der Hydrierwärmen von 32 und 34: s. 7.2.3.4.

7.2.5.6. 5-Methylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (35)

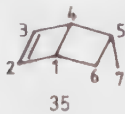
Darstellung : analog 7.2.5.4; dabei wurden 1,35 g (0,0051 mol) Tosylat 11 in 10 ml Ether mit 0,39 g (0,010 mol) LiAlH_4 in 20 ml Ether umgesetzt. Man isolierte 1,29 g einer farblosen Flüssigkeit.

GC-Analyse (100 m PPG, 80°C; 50 m DC 200, 60°C; 70 m CW + KOH, 80°C) zeigte neben Ether zwei Produkte im Verhältnis 95:5, und zwar das endo-Isomere 35 und das exo-Isomere 36. Die Isolierung des Hauptprodukts 35 erfolgte durch zweimalige PGC (in beiden Fällen: 6,0 m CW, 50°C, 90 ml/min, $t_{R,35} = 23,5$ min) mit einer Reinheit von > 99,7% (AGC: 70 m CW + KOH, 80°C, $t_{R,35} = 13,2$ min; 50 m Marlophen, 70°C, $t_{R,35} = 8,0$ min). Das Nebenprodukt 36 wurde durch PGC (6,0 m CW, 50°C, 90 ml/min, $t_{R,36} = 20,5$ min) auf ca. 90% (AGC: 70 m CW + KOH, 80°C, $t_{R,36} = 12,8$ min) angereichert.

Ausbeute : 0,20 g (42% d. Th.) an 35 und 36

Das endo-Methylisomere 35 ließ sich durch folgende spektralen Daten identifizieren:

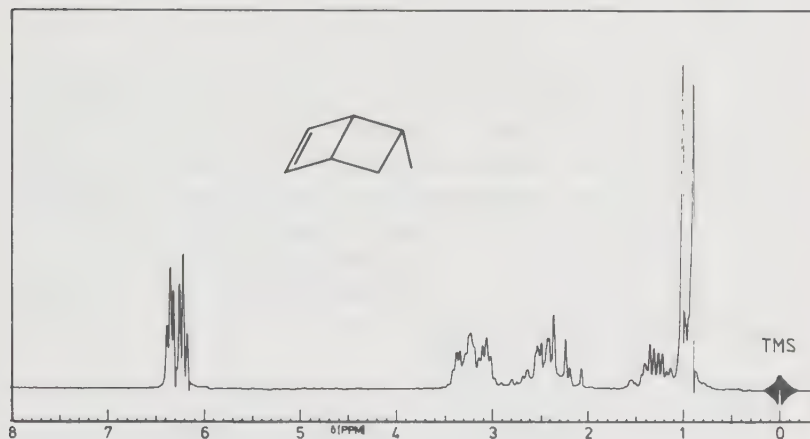
$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 0,96 (d, 3 H, 7- H_3 , $J_{5,7} = 6,5$ Hz), 1,0-1,57 (m, 1 H, 6n-H), 2,00-2,90 (m, 2 H, 5x-H, 6x-H), 2,90-3,45 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6,23 (t, 1 H, 3-H, $J \sim 2$ Hz), 6,36 (t, 1 H, 2-H, $J \sim 2$ Hz);
(s. Abb. 20).



PFT- $^{13}\text{C-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 18,50 (q, 7-C), 26,75 (d, 5-C), 29,82 (t, 6-C), 40,28 (d, 1-C), 47,13 (d, 4-C), 137,57 (d, 2-C), 142,91 (d, 3-C).

IR (CCl_4) : u.a. 3100 (m), 3030 (vs), 2960 (vs), 2920 (vs), 2865 (s), 1550 (w, C=C), 1450, 1374, 1330, 1300, 925, 660 cm^{-1} .

Abb. 20: ^1H -NMR-Spektrum von 35



MS (70 eV) : $m/e = 94$ (2%, M^+), 79 (100%, C_6H_7^+), 77 (47%, C_6H_5^+), 65 (7%, C_5H_5^+), 52 (15%, C_4H_4^+), 39 (23%, C_3H_3^+), 27 (13%, C_2H_3^+).

Analyse : C_7H_{10} Ber.: C 89,29 H 10,71
Gef.: C 89,16 H 10,85

Exo-5-Methylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (36):

^1H -NMR (CCl_4): δ (ppm) = 1,14 (d, 3 H, 7- H_3 , $J_{5,7} = 5,7$ Hz), 1,2-2,1 (kompl. Sign., 3 H, 5n-H, 6n-H, 6x-H), 2,80 (m, 1 H, 4-H), 3,16 (m, 1 H, 1-H), 6,20 (m, 2 H, 2-H, 3-H).



IR (Film) : u.a. 3100 (vw), 3025 (w), 2950 (m), 2930 (m), 2860 (w), 1298, 743 cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/e = 94$ (4%, M^+), 79 (100%, C_6H_7^+), 77 (50%, C_6H_5^+), 65 (7%, C_5H_5^+), 52 (54%, C_4H_4^+), 39 (24%, C_3H_3^+), 27 (14%, C_2H_3^+).

Die katalytische Hydrierung von 35 und 36 an 10% Pd/C ergab Methyl-

cyclohexan als einziges Produkt.

Bestimmung der Hydrierwärme von 36: s. 7.2.3.4.

Isomerisierung von 35 und 36 mit AgBF_4 :

3,0 μl eines 95:5-Gemisches von 35 und 36 in 0,3 ml Ether wurden in Gegenwart von Toluol als innerem Standard mit einer Spatelspitze AgBF_4 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gab 0,1 ml ges. NaHCO_3 -Lösung zu, trocknete die organische Phase nach dem Abtrennen über MgSO_4 und kurzwegdestillierte die Lösung im Vakuum. Laut AGC (70 m CW + KOH, 80°C) waren keine Substanzverluste eingetreten. Neben einem zu ca. 5% entstandenen Produkt, das nicht identifiziert wurde, lag zu 95% unumgesetztes Ausgangsgemisch (35/36 = 95/5) vor.

Reduktion von 35 und 36 mit Diimin zu 30 und 31:

Durchführung : analog 7.2.5.3; es wurden ca. 35 mg (0,4 mmol) eines 98:2-Gemisches von 35 und 36 in 8,0 ml Methanol mit 2,58 g (0,013 mol) Kaliumazodicarboxylat und 1,60 g Essigsäure zur Reaktion gebracht; nach vorsichtigem Abdestillieren des Ethers wurde der Rückstand bei 10^{-3} Torr kurzwegdestilliert.

Durch Vergleich der Retentionszeiten (100 m PPG, 80°C ; 50 m DC 200, 60°C) wurden die beiden im Verhältnis 98:2 entstandenen Produkte als endo- und exo-2-Methylbicyclo[2.2.0]hexan (30 und 31) identifiziert.

7.2.5.7. C_7H_{16} -Kohlenwasserstoffe 42 ~ 45

2-Methylhexan (42) und 3-Methylhexan (43) waren durch katalytische Hydrierung von 2-Methyl-2-hexen bzw. 4-Methyl-2-hexen in Cycloheptan an 10% Pd/C leicht zugänglich (AGC: 40 m OV 101, 40°C ; 157 m Marlophen, 60°C).

Zur Darstellung des 3-Ethylpentans (44) wurde 3-Ethyl-2-pentanol¹⁶¹⁾ in das p-Toluolsulfonat (analog 7.2.1.9) überführt,

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 0,83 (t, 6 H), 1,0-1,5 (m, 5 H), 1,16 (d, 3 H), 2,41 (s, 3 H), 4,60 (m, 1 H), 7,21 (d, 2 H), 7,64 (d, 2 H).

IR (Film) : u.a. 2960, 2880, 1597, 1494, 1355, 1190, 1175, 895 cm^{-1} .

und dieses mit LiAlH_4 reduziert (analog 7.2.5.4). PGC-Abtrennung (2,0 m DC 200, 50°C , 75 ml/min, $t_R = 21$ min ergab 44 mit einer Reinheit > 99% (40 m OV 101, 40°C , t_R E 15,3 min).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 0,83 (t, 9 H), 1,0-1,5 (kompl. Sign., 7 H).

Der Versuch, 2,3-Dimethylpentan (45) auf analogem Weg aus 2,3-Dimethyl-3-pentanol herzustellen, scheiterte, da sich der tertiäre Alkohol nur ungenügend ins Tosylat überführen ließ.

7.2.5.8. 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure¹⁶²⁾

Man erhitzte eine Lösung von 80,0 g (2,00 mol) NaOH in 120 ml Wasser auf etwa 80°C und tropfte 50,0 g (0,439 mol) Diazoessigsäureethylester langsam zu. Nach kurzer Zeit setzte die Reaktion unter starkem Aufschäumen ein, so daß sich weiteres Erwärmen erübrigte. Man rührte nach beendeter Zugabe noch 30 min bei $90-100^\circ\text{C}$, ließ abkühlen und versetzte mit 500 ml Ethanol. Das ausgefallene Natriumsalz der Bisdiazoessigsäure wurde von der überstehenden Lösung durch Abdekantieren befreit, dreimal in je 500 ml Ethanol aufgenommen, jeweils dekantiert und schließlich abfiltriert. Man wusch dreimal mit absolutem Ethanol, dann zweimal mit trockenem Ether und trocknete 3 h an der Luft.

Das so gewonnene Salz wurde mit einer auf 0°C gekühlten Mischung von 94 ml konz. H_2SO_4 und 210 ml Wasser übergossen, umgeschüttelt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Man saugte den Niederschlag ab, wusch dreimal mit Wasser und trocknete im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz.

Ausbeute : 33,36 g (88% d. Th.)

Schmp. : $141-142^\circ\text{C}$ (Zersetz.) Lit.^{28d)}: $140-142^\circ\text{C}$ (Zersetz.)

MS (70 eV) : m/e = 172 (0,3%, M^+), 84 (10%, $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2^+$), 44 (100%, CO_2^+).

7.2.5.9. 1,4-Dihydro-3,6-bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin^{28d)}

Zu 215 ml trockenem Methanol (frisch über CaCl_2 dest.) tropfte man bei -25°C 30 ml Thionylchlorid (frisch dest.) langsam zu, gab bei dieser

Temperatur 33,0 g (0,192 mol) Bisdiazoessigsäure, aufgeschlämmt in 220 ml trockenem Methanol, portionsweise zu und erwärmte 2 h auf 35-40°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde der entstandene Ester abgesaugt, dreimal mit kaltem, trockenem Methanol und dreimal mit kaltem, absolutem Ether gewaschen und im Vakuum über konz. H₂SO₄ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute : 23,72 g (62% d. Th.)

Schmp. : 171-173°C Lit.^{28d)}: 170-173°C

¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ (ppm) = 1,4-2,6 (br. s, 2 H, -NH), 3,83 (s, 6 H, -OCH₃).

IR (KBr) : u.a. 3600-2200 (br., -NH), 3350 (s, -NH), 3245 (s, -NH), 2950 (m), 1740, 1718 (vs, C=O), 1630 (w, C=N) cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 200 (60%, M⁺), 168 (100%, C₅H₄N₄O₃⁺), 59 (96%, C₂H₃O₂⁺).

UV (Ethanol) : λ_{max.} = 271 nm, ε ~ 3500

7.2.5.10. 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (24)^{28d)}

Man schlämte in 280 ml trockenem Methylenchlorid 23,0 g (0,115 mol) des vorstehend beschriebenen Esters auf und leitete in die kräftig gerührte Suspension bei -20°C 10 min Distickstofftetroxid ein. Der abgesaugte karminrote Feststoff wurde mit kaltem Methylenchlorid und kaltem trockenem Ether gewaschen und sofort über KOH im Vakuum getrocknet. Man kristallisierte zweimal aus Eisessig um.

Ausbeute : 13,84 g (61% d. Th.)

Schmp. : 176-177,5°C Lit.^{28d)}: 175,5-177°C

¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 4,20 (s, -OCH₃).

IR (KBr) : u.a. 2960 (w), 1745 (vs, C=O), 1440, 1380, 1220 1170 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 198 (20%, M⁺), 59 (70%, C₂H₃O₂⁺), 32 (100%).

UV (Ethanol) : λ_{max.} = 260 nm.

7.3. Untersuchungen im Bicyclo[3.2.0]-System

7.3.1. Synthesen zum 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6)

7.3.1.1. 3-Chlorcyclopenten (61)¹⁶³)

282 g (7,73 mol) HCl wurden bei -10°C unter kräftigem Rühren in 567 g (8,59 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien (aus Dicyclopentadien bei 170°C) innerhalb von 2 h eingeleitet. Nach Entfernen des überschüssigen Cyclopentadiens bei 15°C und vermindertem Druck wurde der Rückstand destilliert.

Ausbeute : 740 g (93% d. Th.)

Sdp. : 11-16°C/7 Torr Lit.^{163b}): 18-25°C/ 5 Torr

n_D^{20} : 1,4747 Lit.^{163b}): $n_D^{26} = 1,4708$

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,8-2,9 (m, 4 H, 4-H₂, 5-H₂), 4,97 (m, 1 H, 3-H), 5,91 (m, 2 H, 1-H, 2-H).

IR (Film) : u.a. 3060 (w), 2970 (m), 2925 (m), 2850 (m), 1605 (w, C=C), 1350, 738 cm⁻¹.

MS (70 ev) : m/e = 102/104 (8%/2%, M⁺), 67 (100%, C₅H₇⁺).

7.3.1.2. 2-Cyclopentenon (62)^{163a})

738 g (7,2 mol) 61 ließ man innerhalb von 2 h bei -5°C langsam und unter kräftigem Rühren in eine Lösung von 364 g Na₂Cr₂O₇·2 H₂O in 2,9 l Wasser laufen. Danach tropfte man über 2 h 1,44 l 50%ige H₂SO₄ zu, wobei die Temperatur zwischen 0°C und 5°C gehalten wurde. Nach Sättigung der Lösung mit NaCl wurde dreimal mit je 800 ml Ether ausgeschüttelt und die wäßrige Phase dann 7 Tage kontinuierlich mit Ether perforiert. Die vereinigten organischen Extrakte wusch man mit 300 ml 5%ige NaHCO₃-Lösung, trocknete über CaCl₂, destillierte den Ether bei Normaldruck über eine Füllkörperkolonne ab und fraktionierte den Rückstand.

Ausbeute : 292,12 g (50% d. Th.)

AGC (50 m PPG, 125°C, t_R = 13,2 min): > 99% rein;

Sdp. : 40°C/12 Torr Lit.^{163a}): 42°C/11 Torr

n_D^{20} : 1,4809

Lit.^{163a)}: 1,4814

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 2,20 (m, 2 H, 4-H₂), 2,66 (m, 2 H, 5-H₂), 6,05 (m, 1 H, 2-H), 7,65 (m, 1 H, 3-H).

IR (Film) : u.a. 3075 (w), 3050 (w), 2920 (m), 2860 (w), 1700 (vs, C=O), 1585 (s, C=C), 1335, 1170, 912, 750 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 82 (100%, M⁺), 54 (33%, C₄H₆⁺), 39 (65%, C₃H₃⁺).

7.3.1.3. 6,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-2-on (63)^{64e)}

160 g (1,95 mol) 62 wurden mit 1200 g (12,4 mol) trans-Dichlorethylen in 3,2 l Methylenchlorid gelöst und in einer Quarzapparatur (Fa. Harau, Modell Q 1200, 900 W) 16 Tage belichtet (AGC-Kontrolle: 25 m PPG, 150°C). Nach Abziehen des CH₂Cl₂ am Rotavapor destillierte man den Rückstand im Vakuum.

Ausbeute : 250 g (72% d. Th.)

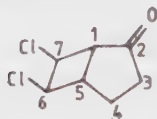
Sdp. : 85-98°C/0,1 Torr Lit.^{64e)}: 100-137°C/0,1 Torr

AGC (50 m PPG, 150°C): 3 Isomere zu etwa gleichen Anteilen:

t_R = 12,1, 14,3 und 16,9 min;

PGC-Abtrennung (2,0 m PPG, 148°C, 85 ml/min; t_R = 220, 280 und 325 min) und Spektrenvergleich¹⁶⁴⁾ zeigte, daß es sich um die beiden trans-Isomeren und cis-exo-Cl-63 handelt, dessen Daten nachfolgend stellvertretend angegeben sind.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,80-2,70 (m, 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2,70-3,55 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 4,29 (m, 2 H, 6n-H, 7n-H).



IR (CCl_4) : u.a. 2960 (m), 2940 (m), 1730 (vs, C=O), 1450, 1405, 1265, 887 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 178/180/182/ (8%/5%/1%, M⁺), 143/145 (100%/34%, C₇H₈³⁵Cl⁺/C₇H₈³⁷Cl⁺).

7.3.1.4. 6,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-2-on-ethylenketal (64)^{64e)}

248 g (1,39 mol) 63 wurden mit 750 ml (832 g = 13,4 mol) Ethylenglykol, 1,5 g p-Toluolsulfonsäure und 3,0 l Benzol 107 h am Wasserabscheider gekocht. Danach schüttelte man die Benzolphase mit 1,5 l 5%iger NaHCO₃-Lösung, wusch mit 1,0 l Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Nach Abziehen des Benzols am Rotavapor wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute : 289,2 g (93% d. Th.)

Sdp. : 80-100°C/0,01 Torr Lit.^{64a)}: 80-87°C/0,01 Torr

Die spektralen Daten beziehen sich auf ein Gemisch der drei isomeren Ketale (s.a. 7.3.1.3).

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,5-2,1 (m, 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2,2-3,2 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 3,6-4,5 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 3,79 (s, -OCH₂CH₂O-).

IR (Film) : u.a. 2960 (s), 2880 (s), 1440, 1100, 1010 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 222 (1%, M⁺), 187/189 (100%/34%, C₉H₁₂³⁵Cl⁺, C₉H₁₂³⁷Cl⁺).

7.3.1.5. Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on-ethylenketal (65)^{64e)}

126 g (0,57 mol) 64 wurden in 2,0 l flüssigem NH₃ gelöst und unter Rühren soviel metallisches Natrium zugegeben, daß die Blaufärbung der Lösung etwa 30 min bestehen blieb. Das überschüssige Natrium zerstörte man durch Zugabe von 20 g NH₄Cl. Nach Abdampfen des NH₃ wurde der Rückstand mit 1,5 l Ether, anschließend mit 1,5 l Wasser versetzt. Man trennte die Etherphase ab und schüttelte die wäßrige Phase zweimal mit je 500 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden ohne weiteres Einengen in 7.3.1.6 eingesetzt.

Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe am Rotavapor eingeeengt und bei 10⁻³ Torr kurzwegdestilliert.

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,3-2,5 (kompl. Sign., 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2,81 (m, 1 H, 1-H), 3,19 (m, 1 H, 5-H), 3,82 (s, 4 H, -OCH₂-CH₂O-), 6,02 (m, 2 H, 6-H, 7-H).

IR (Film) : u.a. 3120 (w), 3030 (m), 2960 (s), 2870 (m), 1560 (w, C=C), 1330, 1110, 745 cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/e = 152$ (5%, M^+), 99 (100%, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

7.3.1.6. Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (16)^{64e)}

Die Etherlösung von 7.3.1.5 wurde mit 2,5 l 2-n-HCl 20 h gerührt, die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wusch man mit 500 ml 5%iger NaHCO_3 -Lösung, 500 ml Wasser und trocknete über Na_2SO_4 . Nach Abdestillieren des Ethers über eine Füllkörperkolonne fraktionierte man den Rückstand im Vakuum.

Ausbeute : 89,5 g (74% d. Th.), bez. auf 64

Sdp. : 54°C/13 Torr

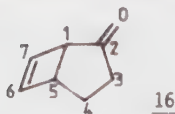
Lit.^{64e)}: 54-56°C/15 Torr

Lit.^{64a)}: 57°C/13 Torr

AGC (50 m PPG, 125°C): $t_R = 15,9$ min, 98% rein

Zur Aufnahme der Spektren wurde eine Probe von 16 PGC-gereinigt (1,7 m CW, 100°C, 90 ml/min; $t_R = 29$ min).

¹H-NMR (CCl_4): δ (ppm) = 1,62-2,31 (kompl. Sign., 3 H, 3n-H, 4-H₂), 2,39-3,25 (m, 1 H, 3x-H), 3,06 (m, 1 H, 1-H), 3,41 (m, 1 H, 5-H), 6,08 (m, 1 H, 7-H), 6,26 (m, 1 H, 6-H).



IR (Film) : u.a. 3110 (vw), 3040 (w), 2940 (m), 2870 (w), 1725 (s, C=O), 1555 (vw, C=C), 1160, 725 cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/e = 108$ (68%, M^+), 79 (100%, C_6H_7^+).

7.3.1.7. Darstellung von 16 durch Addition von Acetylen an 62^{64a)}

Eine Lösung von 28,7 g (0,35 mol) 2-Cyclopentenon (62) in 3,5 l absolutem Methylenchlorid wurde mit Acetylen gesättigt und bei ca. 0°C in einer Pyrex-Apparatur (Fa. Hanau, Modell Q 1200, 900 W) für 16 h belichtet (AGC: 50 m PPG, 125°C; nach 16 h: 16/62 = 3,5).

Nach Abdestillieren des CH_2Cl_2 über eine kurze Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute : 5,35 g, davon 2,7 g 16 (7% d. Th.)

Sd.-bereich : 23-80°C/1-3 Torr

AGC (50 m PPG, 125°C): 4 Hauptprodukte: 62 : 13%
16 : 51%
66 : 12%
 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$: 12%

Die Spektren des PGC-abgetrennten 16 (1,7 m CW, 100°C, 90 ml/min; $t_{R,16}$ = 29 min) zeigten Übereinstimmung mit denen des nach 7.3.1.6 dargestellten Produkts.

Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (66) ($t_{R,66}$ = 35 min) wurde durch Vergleich mit Literaturdaten^{64a}) identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,50-3,25 (kompl. Sign.).

IR (Film) : u.a. 2940 (m), 2860 (w), 1725 (s, C=O), 1170, 967 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 110 (57%, M^+), 82 (47%, $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$), 55 (100%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$).

Zum weiteren Strukturnachweis von 66 wurde 16 in n-Heptan 3 h bei Raumtemperatur an Pd/C hydriert. GC-Vergleich (50 m PPG, 125°C) ergab identische Retentionszeiten.

7.3.1.8. Methyltriphenylphosphoniumbromid¹⁶⁵⁾

Eine Lösung von 69 g (0,263 mol) Triphenylphosphin in 60 ml wasserfreiem Benzol wurde in einer Druckflasche auf -10°C abgekühlt, mit 35,2 g (0,37 mol) kondensiertem Methylbromid versetzt und nach Verschließen der Flasche 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Man nutschte den entstandenen Niederschlag ab, wusch das Salz mehrmals mit insgesamt 500 ml Benzol und trocknete im Vakuum über P_2O_5 bei 100°C.

Ausbeute : 93,0 g (99% d. Th.)

7.3.1.9. 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6)

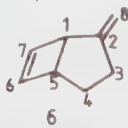
Durch einstündiges Rühren unter Argon bei 70-75°C wurden aus 5,4 g (0,13 mol) einer ca. 55%igen NaH-Dispersion, aus der zunächst das Mineralöl durch dreimaliges Waschen mit je 20 ml trockenem Pentan, Dekantieren und Trocknen im Vakuum entfernt worden war, und 60 ml Dimethylsulfoxid (DMSO, frisch über CaH₂ dest.) das Dimethylsulfoxid-Carbanion generiert. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlte man auf Raumtemperatur ab und injizierte zu der dunkelgrünen Lösung durch ein Septum 49,0 g (0,137 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 120 ml DMSO. Nach 10 min gab man zu der nun orange-braunen Lösung 6,5 g (0,06 mol) Keton 16, gelöst in 25 ml DMSO, und rührte über Nacht bei 50°C.

Die Produkte wurden anschließend, gemeinsam mit ca. 100 ml DMSO, bei 10 Torr (25-75°C Badtemperatur) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage abdestilliert, mit 100 ml Wasser versetzt und fünfmal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Man wusch zweimal mit je 20 ml Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Das Pentan wurde bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert, der Rückstand (4,56 g) gaschromatographisch aufgetrennt.

Ausbeute : 2,67 g (42% d. Th.)

6 wurde durch zweimalige PGC (1,6 m DC 200, 78°C, 110 ml/min, t_R = 11 min; 2,4 m ODPN, 50°C, 86 ml/min, t_R = 17 min) in einer Reinheit von 99,9% (AGC: 50 m PPG, 80°C, t_R = 12,9 min) erhalten.

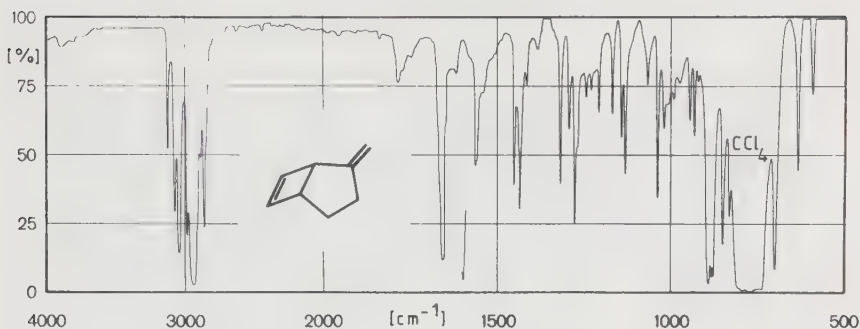
¹H-NMR (CCl₄) : δ (ppm) = 1,05-1,80 (m, 2 H, 4-H₂), 1,85-3,00 (m, 2 H, 3-H₂), 3,27 (m, 1 H, 5-H), 3,38 (m, 1 H, 1-H), 4,71 (m, 2 H, 8-H₂), 5,86 (m, 2 H, 6-H, 7-H);
(s. Abb. 7, S. 40).



PFT-¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 25,72 (t, 4-C, J_{CH} = 129 Hz), 30,36 (t, 3-C, J_{CH} = 128 Hz), 48,59 (d, 5-C, J_{CH} = 144 Hz), 53,23 (d, 1-C, J_{CH} = 144 Hz), 106,29 (t, 8-C, J_{CH} = 155,7 Hz), 138,75 (d, 6-C, 7-C, J_{CH} = 170,7 Hz), 151,53 (s, 2-C).

IR (CCl₄) : u.a. 3120 (m), 3070 (s), 3040 (s), 2935 (vs), 2855 (s), 1655 (vs, C=CH₂), 1560 (m, C=C), 890, 700 cm⁻¹.
(s. Abb. 21)

Abb. 21: IR-Spektrum von 6



MS (70 eV) : $m/e = 106$ (4%, M^+), 105 (20%, $C_8H_9^+$), 91 (100%, $C_7H_7^+$), 78 (69%, $C_6H_6^+$).

MS (Hochaufl.): C_8H_{10}

Ber.: 106,0783

Gef.: 106,0783

Analyse : C_8H_{10}

Ber.: C 90,50 H 9,50

Gef.: C 90,42 H 9,54

Zur weiteren Charakterisierung wurde 6 (0,01 ml) in 0,5 ml n-Heptan 6 h bei Raumtemperatur mit $Pd/C/H_2$ hydriert, abfiltriert und gaschromatographisch untersucht.

AGC (50 m PPG, 80°C): zwei Produkte (67 und 68):

$t_{R,68} = 13,0$ min, 9,7%,

$t_{R,67} = 13,5$ min, 90,3%;

Weitere Hydrierung ergab keine Änderung des Produktverhältnisses.

7.3.2. Thermolysen

7.3.2.1. 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (6)

Lösung:

In einem temperaturorientierenden Versuch wurde 6 in CCl_4 im abgeschmolzenen NMR-Rohr bei $210 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermolysiert und ^1H -NMR-spektroskopisch nach 15, 30 und 60 min vermessen. Es konnte die primäre Cyclobutenringöffnung von 6 zu den Methylencycloheptadienen 69 und 70 mit katalytischer Folgereaktion zu den Methylcycloheptatrienen 71 - 74 beobachtet werden.

Der Versuch, die Kinetik der Abnahme von 6 in Lösung zu bestimmen, scheiterte, da die Thermolysen 5%iger Lösungen von 6 in n-Heptan unter Zusatz von 2,5% Toluol als Standard bei $152,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ erhebliche Substanzverluste (AGC: 70 m CW + KOH, 80°C) zeigten.

Gasphase (stationär):

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in der unter 7.1.4.c beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Als Lösungsmittel zur Aufnahme der Thermolyseproben diente n-Heptan. Zur Vermeidung von katalytischen Effekten wurde der Reaktionskolben mit Hexamethyldisilazan (HMDS) konditioniert. Die verwendeten 1-ml-Schliffampullen wurden mit NaOCH_3 , H_2O , Aceton, HMDS und durch Trocknen bei 100°C vorbehandelt.

Die GC-Analyse ergab die Methylencycloheptadiene 69 und 70 sowie die Methylcycloheptatriene 71 - 74 als einzige Produkte, deren Retentionszeiten in Tabelle 22 für verschiedene Säulen wiedergegeben sind.

Tabelle 22: Produkte der Gasphasenthermolysen von 6

GC-Säule		Retentionszeiten [min]						
		<u>6</u>	<u>74</u>	<u>72</u>	<u>73</u>	<u>71</u>	<u>70</u>	<u>69</u>
50 m PPG,	80°C	12,6	17,2	19,7	20,8	21,0	21,9	25,0
50 m DC 200,	65°C	11,8	14,2	16,5	17,2	17,2	17,7	20,0
101 m DNP,	80°C	19,7	44,1	51,3	53,5	54,4	55,5	65,5
70 m CW + KOH,	80°C	12,8	18,0	20,8	21,8	22,3	23,8	26,6

Kinetische Messungen

Die Kinetik der Abnahme von 6 wurde in der Gasphase im Temperaturbereich von 162-208°C gemessen. Dazu transferierte man jeweils ca. 25 µl 6 und ca. 8 µl des Standards in den Reaktionskolben und entnahm aliquote Teile nach verschiedenen Zeiten; in ca. 10-30 µl n-Heptan aufgenommen, erfolgte anschließend die Analyse gaschromatographisch (50 m DC 200, 65°C) durch mindestens zwei Einspritzungen. Zur Auswertung wurde das Integral von 69 mit einem experimentell bestimmten molaren Eichkorrekturfaktor von 1,11 (gegenüber dem Edukt 6) multipliziert. Temperaturen, Anfangsdrücke und Konzentrationen sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Langzeitpyrolysen bis zu 120 Halbwertszeiten führten zu keinen weiteren Produkten.

Als Standard diente Ethylbenzol, das nach zweimaliger PGC-Abtrennung (6 m CW, 115°C, 100 ml/min, $t_R = 20,5$ min; 7,0 m SE 30, 105°C, 60 ml/min, $t_R = 43$ min) eine Reinheit von > 99,99% (AGC: 50 m DC 200, 65°C, $t_R = 15,6$ min) aufwies. Eine unabhängige Thermolyse von Ethylbenzol bei 198,58°C für 96 h ergab keine Veränderung des Standards. Thermolysen von 6 ohne Standard bei 198,6°C zeigten, daß auch nach langen Zeiten kein Ethylbenzol als Umlagerungsprodukt gebildet wird.

Tabelle 23: Gasphasenthermolysen von 6

T [°C]	t [min]	p _a ^{a)} [Torr]	[%]						
			<u>6</u>	<u>74</u>	<u>72</u>	<u>71+73</u>	<u>70</u>	<u>69</u>	Rest
162,74	480	0,66	87,59	-	-	0,01	0,09	12,31	-
	1300		69,79	-	0,09	0,12	0,22	29,70	0,09
	1920		59,05	-	0,21	0,37	0,31	39,90	0,16
	3010		46,64	0,02	0,44	1,11	0,42	54,13	0,35
	4440		29,69	0,04	0,73	2,21	0,47	66,47	0,39
	5775		20,91	0,07	1,01	3,27	0,58	73,75	0,45
	7440		13,27	0,11	1,27	4,59	0,65	79,64	0,48
171,60	180	0,64	88,89	-	-	-	0,13	10,98	-
	480		72,57	-	0,04	0,05	0,26	27,12	-
	810		58,65	-	0,12	0,20	0,38	40,57	0,08
	1470		37,45	0,01	0,36	0,84	0,52	60,66	0,17
	1860		29,12	0,03	0,52	1,33	0,60	68,12	0,29
	2250		22,80	0,04	0,59	1,89	0,65	73,78	0,26
	2910		14,76	0,08	0,89	2,95	0,69	80,34	0,29

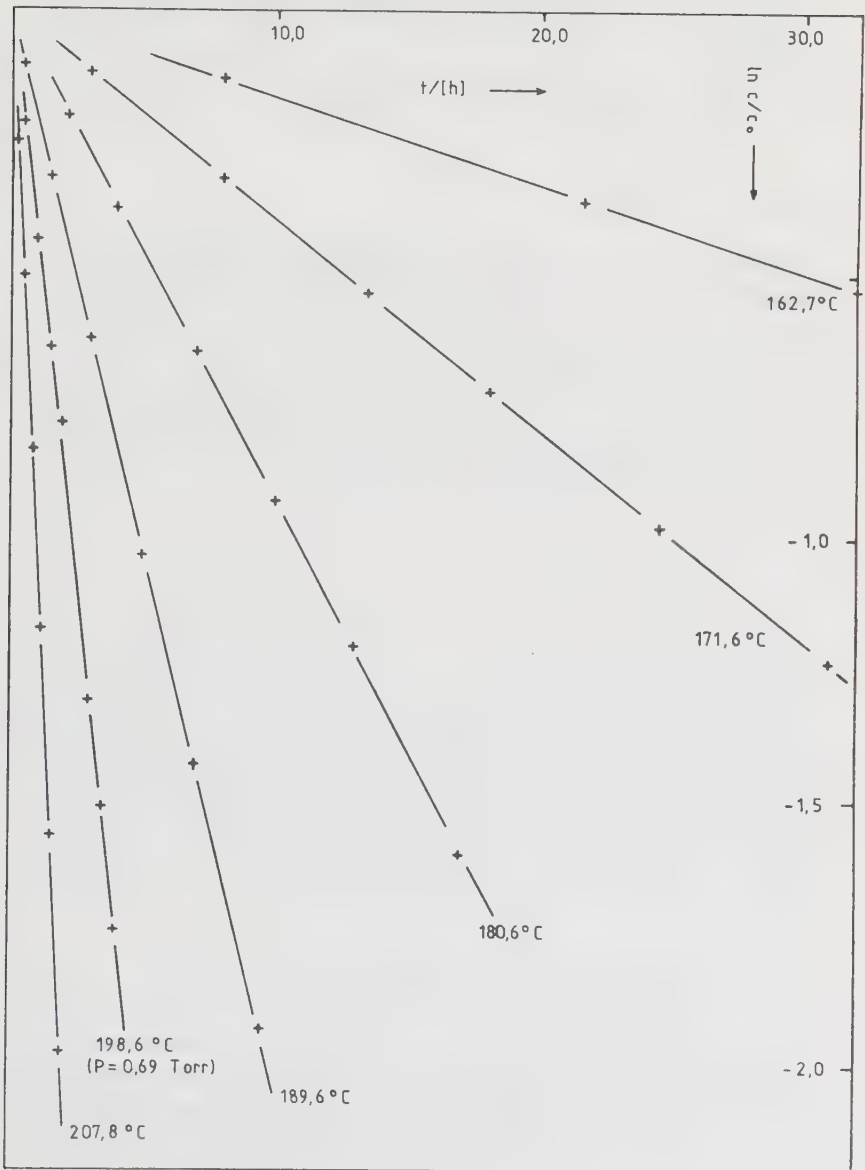
T [°C]	t [min]	p _a ^{a)} [Torr]	[%]						
			<u>6</u>	<u>74</u>	<u>72</u>	<u>71+73</u>	<u>70</u>	<u>69</u>	Rest
180,58	130	0,67	81,60	-	-	0,02	0,18	18,21	-
	240		68,55	-	0,01	0,02	0,32	31,12	-
	420		52,48	-	0,04	0,08	0,44	46,93	0,03
	600		39,37	-	0,09	0,19	0,59	59,72	0,05
	780		30,02	-	0,13	0,34	0,68	68,78	0,06
	1020		20,81	-	0,19	0,61	0,74	77,57	0,07
189,57	30	0,63	90,19	-	-	-	0,14	9,67	-
	90		73,03	-	-	-	0,32	26,65	-
	180		53,72	-	0,02	0,04	0,53	45,69	-
	300		35,58	-	0,06	0,14	0,71	63,49	0,02
	420		23,90	-	0,11	0,27	0,85	74,84	0,02
	570		14,52	-	0,17	0,49	0,92	83,85	0,05
198,58	30	0,13	79,97	-	-	-	0,31	19,72	-
	60		63,45	-	-	-	0,47	36,08	-
	90		51,07	-	-	0,03	0,60	48,30	-
	150		32,78	-	0,04	0,09	0,79	66,30	-
	210		21,02	-	0,07	0,18	0,93	77,80	0,02
	270		13,46	-	0,10	0,28	1,00	85,20	0,03
198,58	30	0,69	80,65	-	-	-	0,25	19,10	-
	60		64,68	-	-	-	0,46	34,86	-
	90		52,67	-	-	0,04	0,56	46,74	0,02
	120		45,65	-	-	0,05	0,69	53,59	0,03
	180		26,94	-	0,03	0,25	0,89	71,87	0,05
	210		22,14	-	0,07	0,34	0,94	76,47	0,05
	240		17,50	-	0,07	0,43	0,97	80,99	0,05
	300		11,03	-	0,12	0,66	1,03	87,10	0,06
	393		5,58	0,03	0,17	0,98	1,10	92,09	0,06
198,58	30	2,8 ^{b)}	79,99	-	-	-	0,24	19,72	-
	60		63,93	-	-	-	0,44	35,66	-
	90		50,94	-	-	-	0,58	48,48	-
	150		32,56	-	0,02	0,05	0,81	66,56	-
	210		20,58	-	0,03	0,09	0,95	78,35	-
	270		13,43	-	0,04	0,15	1,05	85,34	-
198,58	30	6 ^{c)}	78,20	-	-	-	0,24	21,56	-
	60		61,51	-	-	0,01	0,44	38,04	-
	90		48,74	-	-	0,02	0,57	50,68	-
	150		30,61	-	0,02	0,04	0,81	68,53	-
	210		19,26	-	0,03	0,08	0,94	79,69	-
	270		12,13	-	0,04	0,11	1,03	86,70	-
207,75	15	0,70	77,59	-	-	-	0,33	22,08	-
	30		60,60	-	-	0,02	0,55	38,84	-
	50		43,48	-	0,01	0,03	0,76	55,73	-
	70		30,87	-	0,03	0,06	0,92	68,12	-
	95		20,91	-	0,04	0,11	1,04	77,90	0,02
	120		13,87	-	0,05	0,15	1,12	84,79	0,02

a) Anfangsdruck

b) + n-Pentan

c) + Propen

Abb. 22: $\ln c$ -t-Diagramm der Abnahme von 6



Aus den in Tabelle 23 zusammengestellten Konzentrationen berechneten sich die in Tabelle 9 und 10 (S. 44) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (s.a. Abb. 22).

Die zugehörige Arrheniusgerade (S. 45) sowie die Aktivierungsparameter (S. 45) sind dem Abschnitt 3.2 zu entnehmen.

Präparative Thermolyse:

Zur weiteren Strukturüberprüfung des bevorzugten Umlagerungsprodukts 5-Methylencyclohepta-1,3-dien (69) wurde eine präparative Thermolyse von 0,1 ml 6 bei 198,58°C durchgeführt, die nach 15,5 h neben 0,1% 6 zu 96,8% 69 ergab. Durch PGC-Abtrennung (6,0 m CW, 110°C, 120 ml/min, $t_R = 30,5$ min) ließ sich 69 mit einer Reinheit > 99,9% (AGC: 50 m PPG, 75°C) isolieren. Die aufgenommenen Spektren (¹H-NMR, UV, IR, MS) zeigten vollständige Übereinstimmung mit denen des zum Vergleich hergestellten 69 (s. 7.3.3.4).

7.3.2.2. Thermolysen von 5-Methylencyclohepta-1,3-dien (69)

Gasphasenthermolysen von 69 (s. 7.3.3.4) bei 198,6°C zeigten laut GC-Analyse (50 m PPG, 80°C; 50 m DC 200, 65°C) neben einer schnellen Isomerisierung zum nicht konjugierten 70 (ca. 1,2%) die langsame Bildung der vier Methylcycloheptatriene (71-74). Nach 350 Stunden hatten sich etwa 20% von 69 umgelagert. Die prozentualen Anteile und Bildungsgeschwindigkeiten der Triene 71 - 74 entsprechen denen der Thermolysen von 6. Weitere Produkte traten nicht auf. Mit Ethylbenzol als innerem Standard konnten Substanzverluste ausgeschlossen werden.

7.3.2.3. 6-Methylencyclohepta-1,3-dien (70)

70 (s. 7.3.3.5) wurde in der Gasphase bei 162,7°C und 198,6°C thermolysiert. Es trat laut GC-Analyse (50 m DC 200, 55°C; 79 m CW + KOH, 70°C) schnelle Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren 69 ein, wobei nach Einstellung des Gleichgewichts 70 einen Anteil von 1,2% besaß, der

sich bei fortschreitender Thermolyse nicht mehr änderte. Bei 162,7°C ergab sich für den Prozeß 70 → 69 eine Halbwertszeit von 10 min.

Nach längeren Thermolysezeiten bildeten sich langsam die Methylcycloheptatriene 71 - 74. Auch hier konnten durch Ethylbenzol als innerem Standard Substanzverluste ausgeschlossen werden.

7.3.3. Referenzsubstanzen

7.3.3.1. Cycloheptatrienon (75)¹⁶⁶⁾

Zu einer Lösung von 32,3 g (0,25 mol) Ammoniumdihydrogenphosphat in 83 ml Wasser gab man 825 ml 1,4-Dioxan, 107,5 g (1,17 mol) Cycloheptatrien und 132,5 g (1,20 mol) Selendioxid und erwärmte 15 h auf 90°C. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert, das Filtrat in 1,9 l Wasser gegeben und dreimal mit je 600 ml Methylenchlorid extrahiert. Man wusch die vereinigten Extrakte mit 200 ml 10%iger NaHCO₃-Lösung, trocknete über MgSO₄, zog das Lösungsmittel am Rotavapor ab und fraktionierte den Rückstand.

Ausbeute : 28,35 g (23% d. Th.)

Sdp. : 85-87°C/2 Torr Lit.^{166b)}: 110°C/11 Torr

AGC (25 m DC 200, 80°C): 98% rein, t_R = 14,2 min;

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 6,99 (m).

IR (Film) : u.a. 3020 (w), 1630 (vs, C=O), 1575 (vs, C=C), 1517, 1470, 1215, 780 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 106 (53%, M⁺), 78 (100%, C₆H₆⁺).

7.3.3.2. 3,5-Cycloheptadienon (76)¹⁶⁷⁾

Zu einer Suspension von 4,0 g (0,105 mol) LiAlH₄ in 160 ml trockenem Ether gab man unter Eisbadkühlung innerhalb von 15 min eine Lösung von 12,0 g (0,113 mol) Keton 75 in 80 ml trockenem Ether. Man rührte noch 5 min, hydrolysierte bei 0°C mit feuchtem Na₂SO₄, filtrierte ab, wusch

den Rückstand einige Male mit Ether und trocknete das Filtrat über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde der Rückstand bei 10^{-3} Torr transferiert.

Ausbeute : 2,54 g (22% d. Th.)

AGC (25 m DC 200, 65°C): Drei Produkte:

Cycloheptatrien	: $t_R = 2,9$ min, 20,3%
<u>76</u>	: $t_R = 7,2$ min, 38,4%
3,5-Cycloheptadienol	: $t_R = 9,7$ min, 41,3%

Die Isolierung von 76 erfolgte durch PGC (1,6 m DC 200, 80°C , 140 ml/min, $t_R = 17,5$ min) mit einer Reinheit von 99%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3,08 (d, 4 H, 2- H_2 , 7- H_2 , $J_{2,3} = J_{6,7} = 5,5$ Hz), 5,55-6,50 (m, 4 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H).

IR (Film) : u.a. 3025 (m), 2970 (w), 2860 (w), 1710 (vs, C=O), 1595 (s, C=C), 1410, 1240, 685 cm^{-1} .

7.3.3.3. 2,4-Cycloheptadienon (77)

Die PGC-Auftrennung des Ketons 76 aus 7.3.3.2 bei höherer Temperatur (1,5 m CW, 120°C , 110 ml/min, $t_R = 17$ -29 min) lieferte ein 55:45-Gemisch der Ketone 77 und 76, das ohne weitere Isolierung von 77 zur Wittig-Olefinierung in 7.3.3.4 eingesetzt wurde.

Aus dem Gemisch der Ketone erhält man für 77 folgende spektralen Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 1,9-2,7 (m, 4 H, 6- H_2 , 7- H_2), 5,5-6,7 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H).

IR (Film) : u.a. 3030 (m), 2950 (w), 2890 (w), 1660 (vs, C=O), 1630 (s, C=C), 1580, 1195 cm^{-1} .

Alternativ ist 77 durch Pyrolyse einer 5%igen Lösung des Ketons 16 in Hexadecan bei ca. 250°C (6,5 h) zugänglich. Dabei entstand mit einer Ausbeute von etwa 40% ein Gemisch 77/76 von 60:40, das sich vom Lösungsmittel durch Destillation bei 10^{-3} Torr bei maximal 100°C trennen ließ.

7.3.3.4. 5-Methylencyclohepta-1,3-dien (69)⁶⁸⁾

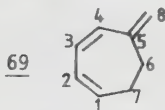
Zu 1,05 g (2,9 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 11,5 ml Ether (frisch von LiAlH_4 dest.) wurde unter Argon 1,84 ml einer 1,6-n- (2,9 mmol) n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan zugefügt. Nach 30-minütigem Rühren gab man eine Lösung von 0,16 g eines 60:40-Ketongemisches von 77 und 76 (0,9 mmol an 77) in 1,2 ml trockenem Ether zu und erhitze über Nacht unter Rückfluß. Die abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 4 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nachdem man das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne weitgehend abdestilliert hatte, wurden zur Entfernung von noch vorhandenen Phosphorverbindungen 20 ml trockenes Pentan zugegeben, filtriert und die Lösung wiederum über eine kurze Vigreux-Kolonne eingeeengt.

Nach einer Kurzwegdestillation des Rückstandes bei 10^{-3} Torr erhielt man 69 durch PGC (2,0 m PPG, 100°C , 140 ml/min, $t_R = 20$ min) in einer Reinheit von 99,3% (AGC: 50 m DC 200, 60°C , $t_R = 21,2$ min; 79 m CW + KOH, 70°C , $t_R = 37,8$ min).

Das Isomere 70, zu erwarten durch Olefinierung von 76, war nicht entstanden.

Ausbeute : 55-60 mg (ca. 60% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 2,05-2,65 (m, 4 H, 6- H_2 , 7- H_2), 4,72 (m, 1 H, E- oder Z-8-H), 4,86 (m, 1 H, E- oder Z-8-H), 5,40 - 6,25 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H); (s. Abb. 23)



IR (Film) : u.a. 3080 (w), 3020 (m), 2935 (m), 2905 (m), 2840 (w), 1602 (w, C=C), 1575 (w, C=C), 1435, 891, 731, 667 cm^{-1} ; (s. Abb. 24).

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 284 nm; $\epsilon = 12600$

MS (70 eV) : m/e = 106 (40%, M^+), 91 (100%, C_7H_7^+), 78 (65%, C_6H_6^+).

Analyse : C_8H_{10} Ber.: C 90,50 H 9,50
Gef.: C 90,60 H 9,51

Thermolysen : siehe 7.3.2.2.

Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum von 69

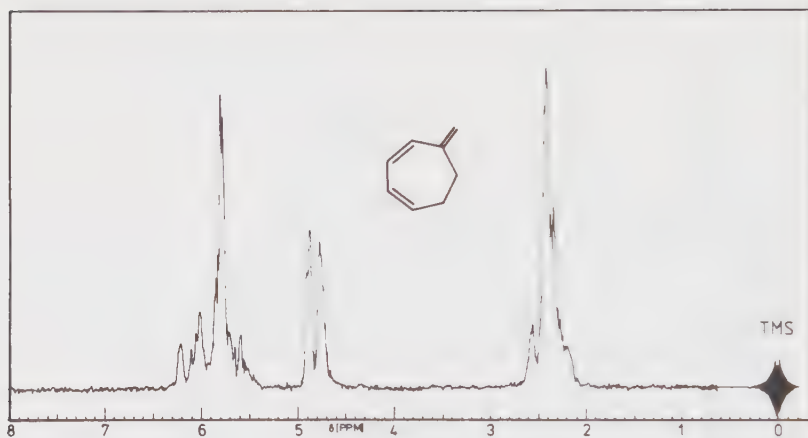
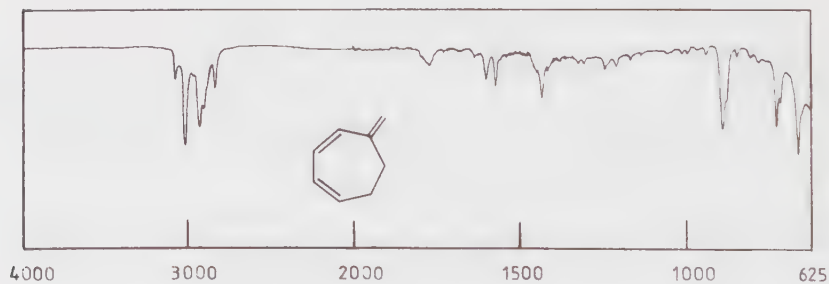


Abb. 24: IR-Spektrum von 69



Hydrierung: 2,0 μl 69 in 200 μl n-Heptan wurden 4 h bei Raumtemperatur an Pd/C hydriert. AGC-Vergleich ergab Methylcycloheptan (91) (s. 7.3.3.9) als einziges Produkt.

AGC: 50 m PPG, 60°C : $t_{\text{R},91} = 11,4$ min;

50 m DC 200, 60°C : $t_{\text{R},91} = 16,0$ min.

H⁺-Isomerisierung: 3,0 µl 69 und 1,5 µl Toluol als Standard in 0,2 ml Benzol wurden mit 4,0 µl Trifluoressigsäure versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzte mit 50 µl Wasser, trennte die Phasen, wusch die organische Phase mit 50 µl Wasser und trocknete über MgSO₄. AGC-Analyse (70 m CW + KOH, 80°C) ergab neben 2,2% Ausgangsmaterial 2,7% 71 und 17,8% 72 (s. 7.3.3.7); der Rest war polymerisiert.

7.3.3.5. 6-Methylen cyclohepta-1.3-dien (70)

Nachdem es nicht gelang, 70 analog den Vorschriften in 7.3.1.9 bzw. 7.3.3.4 herzustellen, und auch die Verwendung einer salzfreien Ylid-Lösung⁷¹⁾ nicht zum Erfolg führte (es wurde vorwiegend 71 isoliert), ergab folgendes Verfahren in geringer Ausbeute das Olefin 70:

In einem 50-ml-Kolben mit KPG-Rührer wurden 54 g Quecksilber mit 0,163 g (0,0067 g-Atom) Magnesiumspänen unter Rühren und Erwärmen zum Amalgam umgesetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur überschichtete man mit 6 ml Ether (frisch von LiAlH₄ dest.) und tropfte in 1 h eine Lösung von 0,817 g (0,003 mol) Methylenjodid und 0,290 g (0,0027 mol) Keton 76 in 7 ml Ether zu, wobei sich die Lösung unter Trübung erwärmte. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur dekantierte man die flüssige Phase in 6 ml eiskalte ges. NH₄Cl-Lösung. Nach dreimaligem Digerieren des quecksilberhaltigen Bodenkörpers mit je 3 ml Ether wurden die organischen Phasen vereinigt, dreimal mit je 3 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Man destillierte das Lösungsmittel ab und unterzog den Rückstand einer Kurzwegdestillation bei 10⁻³ Torr. Hieraus erhielt man 70 durch PGC (1,6 m DC 200, 80°C, 140 ml/min; t_R = 11,0 min) in einer Reinheit von 98,4% (AGC: 50 m DC 200, 55°C).

Ausbeute : ca. 3 mg (1% d. Th.)

¹H-NMR (CCl₄) : δ (ppm) = 2,95 (m, 4 H, 5-H₂, 7-H₂), 4,58 (Quintett, 2 H, 8-H₂, J_{5,8} = J_{7,8} = 1,0 Hz), 5,71 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H);
(s. Abb. 25)

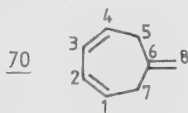
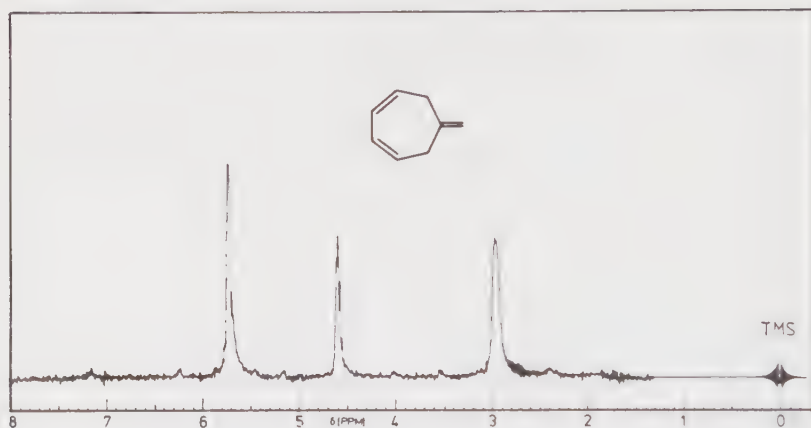
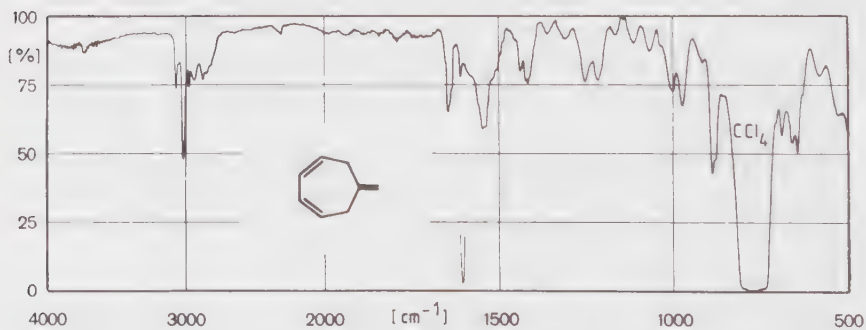


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von 70



IR (CCl_4) : u.a. 3070 (m), 3020 (s), 2980 (m), 2940 (w), 2880 (w),
1645 (m, C=C), 1610, 1540, 890 cm^{-1} ;
(s. Abb. 26).

Abb. 26: IR-Spektrum von 70



UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max.}}$ = 245 nm; $\epsilon \sim 6000$

Thermolysen : siehe 7.3.2.3.

7.3.3.6. 7-Methylcycloheptatrien (74)⁷²⁾

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid, hergestellt aus 6,80 g (0,28 mol) Magnesium und 20,05 g (0,14 mol) Methyljodid in 400 ml absolutem Ether, gab man portionsweise unter Rühren 35,6 g (0,20 mol) Tropyliumfluoroborat und erhitze 3 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 0°C goß man den Kolbeninhalt auf eine Mischung von 100 g NH₄Cl und 500 g Eis, trennte die etherische Schicht ab, extrahierte die wäßrige Phase mit 100 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei 3,4 g einer farblosen Flüssigkeit isoliert wurden.

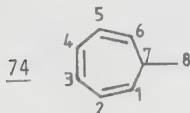
Ausbeute : 2,15 g (14% d. Th.)

Sdp. : 55°C/50 Torr

Zur Aufnahme der Spektren bzw. für die nachfolgende Pyrolyse von 74 zu den Isomeren 71 - 73 wurde die Substanz durch PGC (6,0 m CW, 110°C, 125 ml/min, $t_R = 19$ min) abgetrennt.

Reinheit : 99,7% (AGC: 50 m DC 200, 70°C)

¹H-NMR (CCl₄) : δ (ppm) = 1,30 (d, 3 H, 8-H₃, $J_{7,8} = 5,5$ Hz), 1,54 (m, 1 H, 7-H), 4,96 (dd, 2 H, 1-H, 6-H, $J_{1,2} = J_{5,6} = 9$ Hz, $J_{1,7} = J_{6,7} = 5$ Hz), 5,98 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 6,50 (m, 2 H, 3-H, 4-H).



IR (Film) : u.a. 3010 (m), 2960 (m), 2930 (w), 2870 (w), 1455, 1375, 742, 708 cm⁻¹.

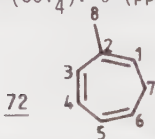
MS (70 eV) : m/e = 106 (27%, M⁺), 91 (100%, C₇H₇⁺).

7.3.3.7. 1-, 2-, 3-Methylcycloheptatrien (71, 72, 73)⁷²⁾

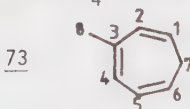
Durch ein senkrechtes, auf 440°C erhitztes, mit Quarzringen gefülltes, Pyrolyserohr (50 x 1,5 cm) tropfte man im leichten Stickstoffstrom innerhalb von 30 min eine Lösung von 0,185 g (1,75 mmol) Trien 74 in 5,0 ml n-Heptan. Die bei -78°C kondensierten Produkte wurden zur Reinigung bei 10⁻³ Torr kurzwegdestilliert. Gaschromatographisch (50 m

DC 200, 70°C; 50 m PPG, 80°C; 40 m Marlophen, 30°C; 101 m DNP, 80°C) wurden acht Produkte (71 - 74, o-, m- und p-Xylol und Ethylbenzol) identifiziert, die über 99% des Pyrolysegemisches ausmachten. Nach PGC-Anreicherung (3,0 m TCEP, 72°C, 105 ml/min, t_R = 26 - 31 min) eines Gemisches der Isomeren 71 - 73 auf 94%, konnten daraus 72 und 73 durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit expliziten Literaturangaben^{73c)} charakterisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,83 (t, 3 H, 8- H_3 , $J_{1,8} = J_{3,8} = 1 \text{ Hz}$), 2,11 (t, 2 H, 7- H_2), 4,98 (m, 1 H, 1-H), 5,34 (m, 1 H, 6-H), 5,90-6,15 (m, 1 H, 5-H), 6,36 (m, 2 H, 3-H, 4-H).

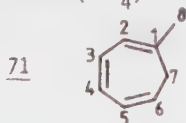


$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 2,00 (br. s, 3 H, 8- H_3), 2,16 (t, 2 H, 7- H_2), 5,2 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 5,8-6,2 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 6,22 (m, 1 H, 4-H).



Das 1-Methylisomere 71 konnte zur Aufnahme der Spektren vorteilhafter aus einer Wittig-Olefinierung des Ketongemisches 76/77 unter basischen Bedingungen (analog 7.3.1.9) erhalten werden. PGC-Reinigung (1,6 m DC 200, 80°C, 105 ml/min, t_R = 11 min) ergab 71 in 99,4%iger Reinheit (AGC: 50 m DC 200, 65°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,95 (d, 3 H, 8- H_3 , $J_{2,8} = 1,3 \text{ Hz}$), 2,26 (d, 2 H, 7- H_2 , $J_{6,7} = 6,8 \text{ Hz}$), 5,26 (m, 1 H, 6-H), 5,75-6,20 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 6,37 (m, 2 H, 3-H, 4-H).



IR (Film) : u.a. 3010 (m), 2960 (m), 2905 (w), 2880 (w), 1630 (w, C=C), 1535, 1430, 770, 708 cm^{-1} .

7.3.3.8. Cycloheptylmethanol-p-toluolsulfonat

Darstellung : analog 7.2.1.9; 7,81 g (0,061 mol) Cycloheptylmethanol in 75 ml Pyridin wurden mit 23,26 g (0,122 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt.

Ausbeute : 16,3 g (95% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0,80-1,95 (m, 13 H, Cycloheptyl-Prot.), 2,44 (s, 3 H, arom. CH_3 -Prot.), 3,81 (d, 2 H, O-CH_2 -Prot., $J_{1,8} = 6,0$ Hz), 7,36 (br. d, 2 H, arom. Prot., $J = 8$ Hz), 7,79 (br. d, 2 H, arom. Prot., $J = 8$ Hz).

IR (Film) : u.a. 3060 (w), 2920 (vs), 2855 (s), 1597 (s, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1492 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$), 1360, 1190, 1180, 960 cm^{-1} .

7.3.3.9. Methylcycloheptan (91)

Darstellung : analog 7.2.5.4; es wurden 15,3 g (0,054 mol) Cycloheptylmethanol-p-toluolsulfonat in 75 ml Ether mit 8,78 g (0,23 mol) LiAlH_4 in 300 ml Ether umgesetzt.

Ausbeute : 4,40 g (73% d. Th.)

PGC (6,0 m CW, 110°C , 120 ml/min): $t_R = 10,2$ min, 99,9% rein (AGC: 50 m PPG, 80°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 0,90 (d, 3 H, 8-H_3 , $J_{1,8} = 5,5$ Hz), 1,3 - 1,8 (m, 12 H, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- H_2), 1,71 (m, 1 H, 1-H).

IR (Film) : u.a. 2920 (vs), 2850 (s), 1460, 1375 cm^{-1} .

7.4. Untersuchungen im Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-System

7.4.1. Synthesen zum 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7)

7.4.1.1. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on (88)⁸⁷⁾

3,00 g (0,028 mol) Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (16) in 850 ml trockenem Aceton wurden in einem 1-l-Quarzgefäß ("Rayonet Photochemical Reactor RPR 100" der Fa. "The Southern New England Ultraviolet Company"; Lampensatz: 16 Stck, RPR 3000 Å "sunlight-phosphor") 8 h belichtet. ¹H-NMR-spektroskopische Beobachtung der Photolyse zeigte nach dieser Zeit einen Umsatz von ca. 70-80% an, der sich als optimal erwies; weitere Bestrahlung hatte zunehmende Polymerisation zur Folge.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei ca. 40°C wurde der Rückstand bei 10⁻³ Torr (50-100°C) kurzwegdestilliert, wobei man 2,91 g eines farblosen Öls isolierte. PGC-Auftrennung (2,0 m CW + KOH, 110°C, 140 ml/min) ergab neben geringen Mengen an Lösungsmittelresten vier Produkte:

Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (<u>16</u>)	: 26%, t _R = 20,5 min
Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (<u>66</u>)	: 14%, t _R = 25 min
n-Hexan-2,6-dion	: 10%, t _R = 31 min
Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan-3-on (<u>88</u>)	: 49%, t _R = 57 min

Das Keton 66 konnte durch Vergleich der spektralen Daten (¹H-NMR, IR, MS) mit authentischem Material (s. 7.3.1.7), n-Hexan-2,6-dion durch sein ¹H-NMR-Spektrum (δ (ppm) = 2,26, s, 6 H; = 2,72, s, 4 H) identifiziert werden.

Ausbeute : 1,43 g (47% d. Th.) an 88, = 64% d. Th., bez. auf umgesetztes 16.

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 2,16 (m, 4 H), 2,41 (~t, 2 H, J = 2-3 Hz), 2,76 (~t, 2 H, J = 2-3 Hz).

88



IR (CCl₄) : u.a. 3000 (w), 2930 (m), 2870 (w), 1710 (vs, C=O), 1210, 1115, 718 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 108 (46%, M⁺), 79 (100%, C₇H₇⁺).

7.4.1.2. 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7)

Darstellung : analog 7.3.1.9; 0,38 g (0,009 mol) einer ca. 55%-igen NaH-Dispersion wurden mit 5 ml DMSO zum DMSO-Anion umgesetzt, das mit 3,40 g (0,0095 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 9 ml DMSO das Ylid ergab. Die Zugabe von 0,434 g (0,0040 mol) Keton 88 in 5 ml DMSO erfolgte über einen Zeitraum von 45 min bei 45°C und ca. 5-7 Torr. Das unter diesen Bedingungen flüchtige Olefin 7 wurde bei -78°C kondensiert; man rührte anschließend noch 15 h bei 50°C und arbeitete wie unter 7.3.1.9 beschrieben auf.

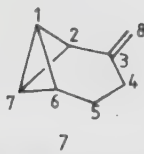
Nach Abdestillieren des Pentans blieben 1,02 g einer farblosen Flüssigkeit zurück, die gaschromatographisch aufgetrennt wurden (2,0 m CW + KOH, 70°C, 120 ml/min, t_R = 26 min).

Ausbeute : ca. 275 mg (65% d. Th.)

AGC (70 m CW + KOH, 80°C): > 99,8% rein, t_R = 21,6 min;

Als Nebenprodukt wurden ca. 15-20% des bicyclischen Isomeren 6 isoliert, das über eine basische Isomerisierung des Olefins 7 oder des Ketons 16 mit anschließender Olefinierung entstanden sein könnte.

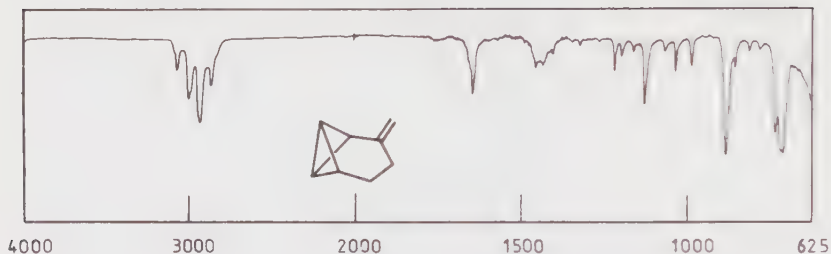
¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 1,35-1,75 (m, 2 H, 5-H₂), 1,92 (t, 2 H, 1-H, 7-H, $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 3$ Hz), 1,9-2,25 (m, 2 H, 4-H₂), 2,45 (m, 1 H, 6-H), 2,84 (m, 1 H, 2-H), 4,71 (m, 2 H, 8-H₂);
(s. Abb. 9, S. 59).



PFT-¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7,96 (d, 1-C, 7-C, $J_{CH} = 205$ Hz), 21,42 (t, 5-C, $J_{CH} = 126$ Hz), 28,87 (t, 4-C, $J_{CH} = 127$ Hz), 37,86 (d, 6-C, $J_{CH} = 157$ Hz), 45,25 (d, 2-C, $J_{CH} = 160$ Hz), 106,76 (t, 8-C, $J_{CH} = 156$ Hz), 146,09 (s, 3-C).

IR (Film) : u.a. 3070 (w, C=CH₂), 2995 (m, Cyclopr.-CH), 2925 (m), 2860 (m), 1642 (m, C=C), 1122, 875, 705 cm⁻¹.
(s. Abb. 27)

Abb. 27: IR-Spektrum von 7



MS (70 eV) : m/e = 106 (11%, M^+), 91 (100%, $C_7H_7^+$), 78 (61%, $C_6H_6^+$).

MS (Hochaufl.): C_8H_{10}

Ber.: 106,0783

Gef.: 106,0769

Analyse : C_8H_{10}

Ber.: C 90,50 H 9,50

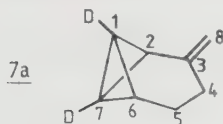
Gef.: C 90,45 H 9,54

7.4.1.3. 1,7-(2H_2)-3-Methylbicyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7a)

0,080 ml (ca. 0,65 mmol) 7 in 1,0 ml trockenem Ether (frisch über $LiAlH_4$ dest.) wurden mit 1,0 ml 1,6-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C tropfte man langsam 0,150 ml D_2O zu, rührte 1,5 h, trennte die organische Phase ab und trocknete zunächst über $CaCl_2$, dann mit einigen Stückchen Natrium. Nach Wiederholung des gesamten Vorgangs wurde das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum übergezogen. Zweimalige PGC-Reinigung (2,0 m CW + KOH, 95°C, 150 ml/min, t_R = 10 min) ergab 7a mit 97,1%iger Reinheit (AGC: 70 m CW + KOH, 80°C; Verunreinigungen: 2,3 % 71, 0,4% 94).

Ausbeute : 20-25 mg (ca. 30% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ (ppm) = 1,25-1,62 (m, 2 H, 5- H_2), 1,85-2,33 (kompl. Sign., 3 H, 4- H_2 , 6-H), 2,68 (d, 1 H, 2-H, $J_{2,6} = 4$ Hz), 4,71 (m, 2 H, 8- H_2).



IR (Film) : u.a. 3070 (w, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2995 (m, Cyclopr.-CH), 2935 (m), 2860 (m), 1642 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1103, 881, 868 cm^{-1} .

MS (~ 10 eV) : 13,0% D_0 , 19,4% D_1 , 58,2% D_2 , 9,4% D_3 ;
1,64 g-Atom D/mol.

7.4.2. Reaktionen des 3-Methylbicyclo[4.1.0. $0^{2,7}$]heptans (7)

7.4.2.1. Katalytische Hydrierung

5,0 mg (0,05 mmol) 7 in 0,5 ml n-Heptan wurden 5 h bei Raumtemperatur und Normaldruck an 10% Pd/C hydriert. GC-Vergleich (Tab. 24) mit authentischem Material (91: 7.3.3.9; Dimethylcyclohexane: 7.4.4.4) ergab drei Produkte mit einem Anteil > 99%, und zwar 24% cis-1,4-Dimethylcyclohexan (89), 72% trans-1,4-Dimethylcyclohexan (90) und 4% Methylcycloheptan (91). Bei weiterer Hydrierung (5 h) änderten sich die Produktverhältnisse nicht. Die Anwesenheit von 1,2- und 1,3-Dimethylcyclohexan konnte ausgeschlossen werden.

Tabelle 24: Produktanalyse der Hydrierung von 7

AGC-Säule	Retentionszeiten [s]						
	<u>90</u>	<u>89</u>	<u>91</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
50 m PPG, 60°C	441	499	686	578	485	442	502
50 m DC 200, 50°C	670	770	1050	-	-	662	770
79 m CW + KOH, 70°C	691	728	839	778	720	692	727
85 m OV 101, 60°C	905	1000	1263	-	-	898	999

A: cis-1,2-Dimethylcyclohexan

B: trans-1,2-Dimethylcyclohexan

C: cis-1,3-Dimethylcyclohexan

D: trans-1,3-Dimethylcyclohexan

7.4.2.2. Ag^+ -katalysierte Umlagerungen

Jeweils 3,0-5,0 μl PGC-gereinigtes 7 in 0,2 bzw. 0,3 ml Lösungsmittel (Benzol, n-Heptan) wurden unter Zusatz von 2,0 bzw. 3,0 μl Toluol als Standard mit einer Spatelspitze AgBF_4 oder AgClO_4 versetzt und bei Raumtemperatur unterschiedlich lange gerührt. Man hydrolysierte mit Wasser und trocknete über MgSO_4 . Die abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum kurzwegdestilliert und gaschromatographisch untersucht (70 m CW + KOH, 80°C ; 85 m OV 101, 60°C).

Die genauen Reaktionsbedingungen und Produktverteilungen sind der Tabelle 13 (S. 66) zu entnehmen.

7.4.2.3. Cu^0 -katalysierte Umlagerungen

Jeweils 1,5-8,0 μl PGC-gereinigtes 7 in 0,1 bzw. 0,3 ml Lösungsmittel (Benzol, n-Heptan) wurden unter Zusatz von 1,5-3,0 μl Toluol (bzw. TMS bei ^1H -NMR-Untersuchungen) als Standard mit einer Spatelspitze Cu-Pulver versetzt und in einer 3 ml Glasampulle im Vakuum eingeschmolzen. Man erhitze die Lösungen bei verschiedenen Temperaturen in einem Ölbad, filtrierte nach beendeter Reaktion das Cu ab und untersuchte ^1H -NMR-spektroskopisch bzw. gaschromatographisch (70 m CW + KOH, 80°C ; 85 m OV 101, 60°C).

Die genauen Reaktionsbedingungen und Produktverteilungen sind in Tabelle 13 (S. 66) zusammengefaßt.

7.4.2.4. Pd^0 -katalysierte Umlagerungen

Jeweils 0,2-3,0 μl PGC-gereinigtes 7 in 0,05-0,3 ml n-Heptan wurden unter Zusatz von 1,0-3,0 μl Toluol als Standard mit einer Spatelspitze 10% Pd/C versetzt und bei Raumtemperatur unterschiedlich lange gerührt (ein Versuch bei 110°C wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle durchgeführt). Man filtrierte und untersuchte gaschromatographisch (70 m CW + KOH, 80°C).

Die genauen Reaktionsbedingungen und Produktverteilungen sind in Tabelle 13 (S. 66) zusammengefaßt.

7.4.2.5. Säurekatalysierte Umlagerungen

mit AlCl_3 :

Zu 5,0 μl (0,04 mmol) 7 in 0,1 ml trockenem Dioxan gab man bei 0°C eine Spatelspitze wasserfreies AlCl_3 und rührte 1 h bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse mit 0,2 ml Wasser wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum transferiert. GC-Analyse (70 m CW + KOH, 80°C) zeigte hohe Substanzverluste an, neben einem unbekannten Produkt konnte nur 69 als Umlagerungsprodukt identifiziert werden; 94 war nicht entstanden.

mit CF_3COOH :

8,0 μl (0,06 mmol) 7 und 4,0 μl Toluol in 0,4 ml n-Heptan wurden mit 4,0 μl Trifluoressigsäure 30 min bei 0°C gerührt. Man versetzte mit 0,1 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch mit 0,1 ml Wasser und trocknete über MgSO_4 . GC-Analyse (70 m CW + KOH, 80°C) zeigte neben ca. 20% Ausgangsmaterial keine monomeren Umlagerungsprodukte.

Ein weiterer Versuch mit 5,0 μl 7 und 5,0 μl CF_3COOH in 0,3 ml CCl_4 ergab bei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer und AGC-Untersuchung ebenfalls keine monomeren C_8H_{10} -Produkte.

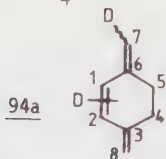
7.4.2.6. Cu^0 -katalysierte Umlagerung von 7a

Zu etwa 15 μl (ca. 0,15 mmol) 7a in 0,32 ml Benzol gab man eine Spatelspitze Cu-Pulver und erhitze in einer abgeschmolzenen Glasampulle 1,5 h bei 110°C . GC-Analyse (70 m CW + KOH, 80°C) der abfiltrierten Lösung ergab folgende Produktverteilung:

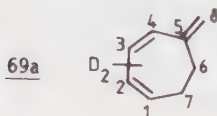
<u>7a</u>	: 1,5%
$(^2\text{H}_2)$ - <u>6</u>	: 1,1%
<u>94a</u>	: 74,9%
$(^2\text{H}_2)$ - <u>104</u>	: 2,8% (= Folgeprodukt von <u>94a</u>)
<u>69a</u>	: 19,7%

69a und 94a wurden durch PGC (2,0 m CW + KOH, 100°C , 150 ml/min; $t_{\text{R},\text{94a}}$ = 9,3 min, $t_{\text{R},\text{69a}}$ = 13,5 min) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 2,34 (s, 4 H, 4- H_2 , 5- H_2), 4,67 (s, 3 H, 7-H, 8- H_2), 5,92 (s, 1 H, 1-H oder 2-H).



$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 2,05-2,65 (m, 4 H, 6- H_2 , 7- H_2), 4,65-4,93 (m, 2 H, 8- H_2), 5,40-6,25 (m, 2 H, olef. Prot.).



7.4.3. Thermolysen von 7

Lösung:

In temperaturorientierenden Vorversuchen wurde 7 als verdünnte n-Heptan-Lösung bei 150°C über einen Zeitraum von 2 h thermolysiert. GC-Analyse (Ret.-Zeiten: s. Thermolysen in der Gasphase) zeigte neben geringen Mengen der Methylcycloheptadiene 69 und 70 die ausschließliche Bildung des bicyclischen Isomeren 6.

Gasphase:

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in der unter 7.1.4.c beschriebenen Apparatur analog der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Als Lösungsmittel zur Aufnahme der Thermolyseprodukte diente n-Heptan. Zur Vermeidung von katalytischen Effekten wurde der Reaktionskolben mit HMDS konditioniert. Die verwendeten 1-ml-Schliffampullen wurden ebenfalls (NaOCH_3 , H_2O , Aceton, HMDS, Trocknen bei 100°C) vorbehandelt.

Die GC-Analyse der Thermolysen von 7 ergab neben den Methylcycloheptadienen 69 und 70 das bicyclische Isomere 6 und 3,6-Bismethylen-cyclohexen (94) als Produkte, deren Retentionszeiten in Tabelle 25 für verschiedene Säulen zusammengefaßt sind:

Tabelle 25: Produkte der Gasphasenthermolyse von 7

GC-Säule		Retentionszeiten [min]				
		<u>6</u>	<u>94</u>	<u>7</u>	<u>70</u>	<u>69</u>
70 m CW + KOH,	80°C	12,8	20,4	21,6	23,8	26,6
79 m CW + KOH,	80°C	14,4	21,6	22,8	24,9	27,6
85 m OV 101,	60°C	16,0	21,3	22,8	24,1	25,9
77 m Marlophen + KOH,	60°C	12,5	19,7	20,6	22,6	25,7

Präparative Thermolyse:

Zur Strukturüberprüfung der Produkte 69 und 94 wurden drei präparative Thermolysen mit je 20 µl 7 ($P_a = 0,38$ Torr, bei höheren Drücken war der Anteil an 94 zu gering) bei 133,8°C und 80 h (bei höheren Temperaturen war ebenfalls der Anteil an 94 zu gering) durchgeführt. Zur Entfernung von noch vorhandenem 7 (notwendig für die PGC-Abtrennung von 94) wurden die vereinigten Thermolysegemische noch 12,5 h bei 172,8°C thermolysiert.

Die aufgenommenen Spektren ($^1\text{H-NMR}$, IR, UV, MS) der PGC-abgetrennten Verbindungen 69 und 94 (2,7 m CW + KOH, 76°C, 110 ml/min; $t_{R,94} = 21,7$ min, $t_{R,69} = 34$ min) zeigten vollständige Übereinstimmung mit denen der zum Vergleich hergestellten Substanzen (69: 7.3.3.4; 94: 7.4.4.3).

Kinetische Messungen (Lösung):

Die Kinetik der Abnahme von 7 in Lösung wurde im Temperaturbereich von 122-153°C gemessen. Dazu thermolysierte man jeweils 12 µl einer 5%igen Lösung von 7 in n-Heptan, dem man 2,5% Toluol als innerem Standard (Reinheit > 99,99%) zugefügt hatte, in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen in der unter 7.1.4.a beschriebenen Apparatur. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch (70 m CW + KOH, 80°C) durch mindestens zweimalige Einspritzung der gleichen Probe. Zur Berechnung der Konzentrationen wurde ein experimentell ermittelter molarer GC-Eichkorrekturfaktor von 1,00 berücksichtigt.

Die Temperaturen und Konzentrationen sind in Tabelle 26 zusammengefaßt. Da infolge der Empfindlichkeit von 7 die hergestellten Lösungen schon vor Beginn der Thermolyse geringe Mengen der Umlagerungsprodukte 69 und 94 aufwiesen (eventuell ist die Anwesenheit dieser Produkte auch nur eine Folge katalytischer Effekte im GC-Injektor bei der Analyse), sind in der Tabelle die Produktverhältnisse zur Zeit $t = 0$ mitangegeben*).

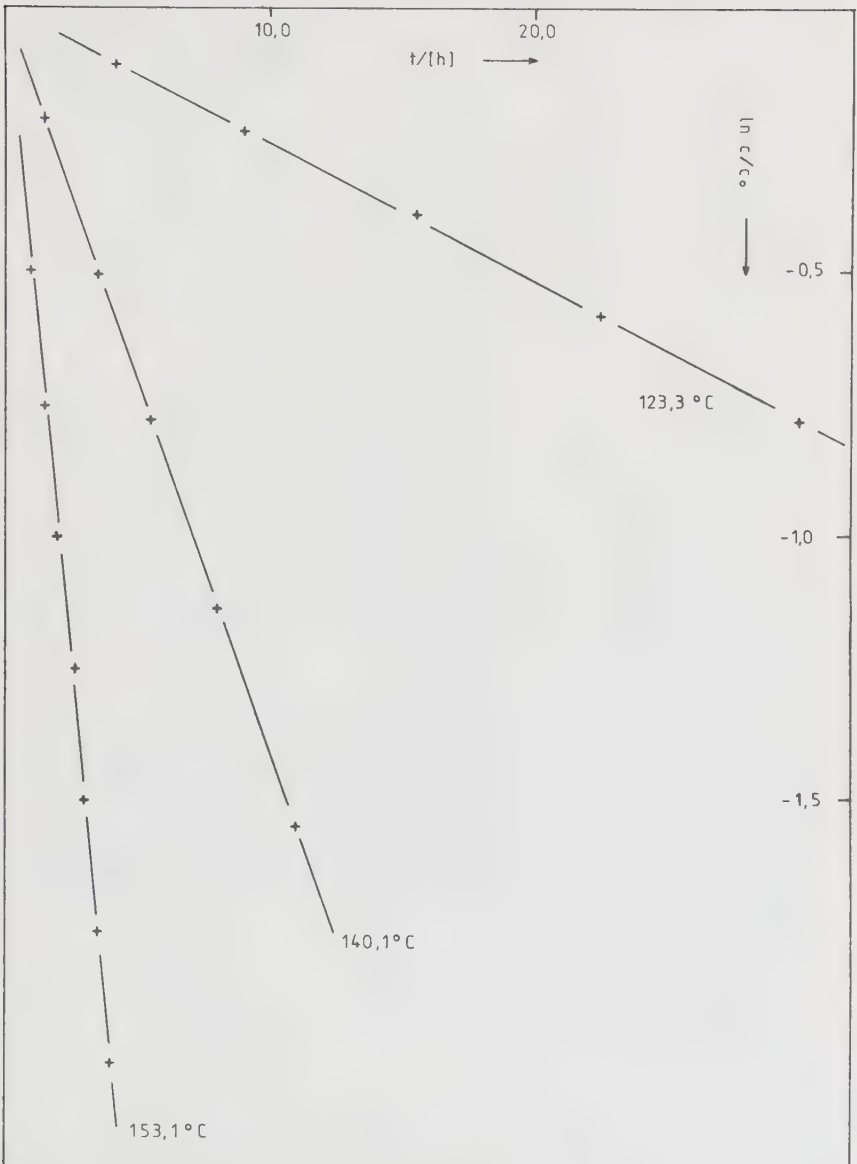
Tabelle 26: Thermolysen von 7 in Lösung

T [°C]	t [min]	[%]				
		<u>7</u>	<u>6</u>	<u>94</u>	<u>70</u>	<u>69</u>
123,3	0	99,78	-	0,16	-	0,06
	250	89,51	10,29	0,10	0,03	0,08
	540	78,52	21,29	0,07	0,03	0,10
	930	67,58	32,14	0,05	0,04	0,18
	1350	55,81	43,80	0,05	0,06	0,29
	1800	45,41	54,11	0,04	0,04	0,41
	2250	37,56	61,78	0,03	0,03	0,59
	2880	29,32	69,79	0,03	0,03	0,85
140,1	0	99,71	0,03	0,14	-	0,12
	90	80,41	19,39	0,08	0,01	0,13
	210	60,24	39,39	0,04	0,03	0,30
	330	45,57	53,80	0,04	0,03	0,56
	480	31,86	67,12	0,04	0,03	0,95
	660	21,13	77,41	0,03	0,07	1,36
153,1	0	99,75	-	0,19	-	0,07
	60	60,45	38,97	0,14	0,02	0,42
	90	46,84	52,35	0,10	0,01	0,70
	120	36,56	62,37	0,09	0,02	0,98
	150	28,47	70,09	0,07	0,02	1,35
	180	22,14	75,97	0,10	0,02	1,77
	210	17,29	80,47	0,06	0,02	2,16
	240	13,51	83,81	0,12	0,03	2,55

Die Geschwindigkeitskonstanten mit den zugehörigen Standardabweichungen sind der Tabelle 14 (S. 70) zu entnehmen (s.a. Abb. 28), die Aktivierungsparameter und Arrhenius-Gleichung sind auf Seite 70/71 zusammengefaßt.

*) Das nicht konjugierte Dien 70, das gemäß den thermischen Gleichgewichtsuntersuchungen in Kap. 3.2 mit einem Anteil von ca. 1,2% relativ zu 69 vertreten sein sollte, zeigte bei der integralen GC-Analyse schlechte Reproduzierbarkeit. Dies führen wir auf basische Isomerisierungen von 70 zurück, da aufgrund der Empfindlichkeit von 7 nur KOH-beschichtete GC-Säulen benutzt werden konnten.

Abb. 28: $\ln c$ - t -Diagramm der Thermolysen von 7 in Lösung



Kinetische Messungen (Gasphase):

Die Kinetik der Abnahme von 7 in der Gasphase wurde im Temperaturbereich von 123-173°C durchgeführt. Man transferierte jeweils zwischen 10 und 22 μ l 7 und 4 bis 10 μ l des Standards in den Reaktionskolben und entnahm aliquote Teile nach verschiedenen Zeiten, die dann (in ca. 10-30 μ l n-Heptan) durch mindestens zwei Einspritzungen gaschromatographisch (70 und 79 m CW + KOH, 80°C) analysiert wurden*). Für das Verhältnis 7/6 wurde ein GC-Korrekturfaktor von 1,00 ermittelt. Als Standard diente Toluol, das nach PGC-Abtrennung (2,0 m CW + KOH, 62°C, 106 ml/min, t_R = 21 min) eine Reinheit von > 99,99% (AGC: 79 m CW + KOH, 80°C, t_R = 16,8 min) aufwies. Eine unabhängige Thermolyse bei 172,77°C für 18,5 h ergab keine Veränderung des Standards.

In Tabelle 27 sind sämtliche Temperaturen, Anfangsdrücke und Konzentrationen zusammengestellt, wobei die geringfügig auftretenden Methylcycloheptatriene 71 - 74 nicht berücksichtigt wurden, da ihr summarischer Anteil auch nach der längsten Thermolysezeit nur ca. 0,2% betrug. Die Produktverteilungen zur Zeit $t = 0$ sind in der Tabelle mit angegeben, da es aufgrund der Empfindlichkeit von 7 nicht gelang, die Ausgangssubstanz in 100%iger Reinheit zu isolieren (die geringen Mengen an Verunreinigungen, 69 und 94, gehen eventuell auch auf eine katalytische Umlagerung im AGC-Injektor zurück).

Abb. 29 gibt die $\ln c$ - t -Auftragungen für die verschiedenen Temperaturen wieder ($T = 153,68^\circ\text{C}$; $P_a = 0,29$ Torr). Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 16 und 17 (S. 75/76) zusammengefaßt. Die daraus berechnete Arrhenius-Gleichung sowie die zugehörigen Aktivierungsparameter sind ebenfalls dem Abschn. 4.3.2 (S. 76/77) zu entnehmen.

*) siehe Fußnote S. 184

Tabelle 27: Thermolysen von 7 in der Gasphase

T [°C]	t [min]	p _a ^{a)} [Torr]	[%]				
			<u>7</u>	<u>6</u>	<u>94</u>	<u>70</u>	<u>69</u>
123,75	0	0,51	99,52	-	0,43	-	0,06
	540		88,55	7,74	2,93	-	0,78
	1320		74,61	17,34	6,24	-	1,81
	2360		58,83	28,40	9,81	-	2,97
	3390		46,90	36,29	12,67	-	4,08
	4500		36,74	42,96	15,25	-	5,06
	5940		26,48	49,35	17,97	-	6,19
	7560		18,26	54,59	19,93	-	7,22
133,82	0	0,42	99,54	-	0,40	-	0,05
	240		85,99	9,80	3,03	-	1,15
	540		71,63	20,00	5,94	-	2,44
	900		57,29	30,14	8,77	-	3,80
	1410		41,66	40,95	11,96	-	5,43
	1800		32,77	46,74	13,89	-	6,66
	2220		24,70	52,62	15,25	-	7,42
	2880		16,52	57,22	17,34	-	8,92
143,46	0	0,45	99,48	-	0,42	-	0,10
	120		83,87	12,85	1,70	0,03	1,55
	240		70,55	23,55	2,87	0,04	3,00
	420		54,33	36,38	4,37	0,04	4,89
	600		41,69	46,18	5,58	0,04	6,51
	780		32,05	53,43	6,43	0,04	7,34
	1020		22,49	60,35	7,57	0,04	9,55
153,68	60	0,01	81,42	10,40	1,66	-	6,52
	120		66,83	17,03	2,70	-	13,49
	420		24,06	36,13	6,04	-	33,77
153,68	0	0,08	99,49	-	0,43	-	0,08
	60		79,04	14,68	2,41	0,12	3,76
	120		62,99	25,83	3,94	0,12	7,12
	180		50,00	34,69	5,20	0,12	9,99
	240		39,39	42,04	6,02	0,11	12,45
	300		31,45	46,64	7,14	0,13	14,65
	420		19,97	53,41	8,39	0,11	18,13
153,68	0	0,29	99,58	-	0,31	-	0,11
	30		89,71	8,21	0,89	0,12	1,17
	60		79,54	16,54	1,26	0,17	2,27
	120		63,18	30,14	2,09	0,18	4,42
	180		49,68	40,88	2,82	0,19	6,44
	240		39,34	49,07	3,30	0,18	8,12
	360		24,56	60,21	4,12	0,17	10,95

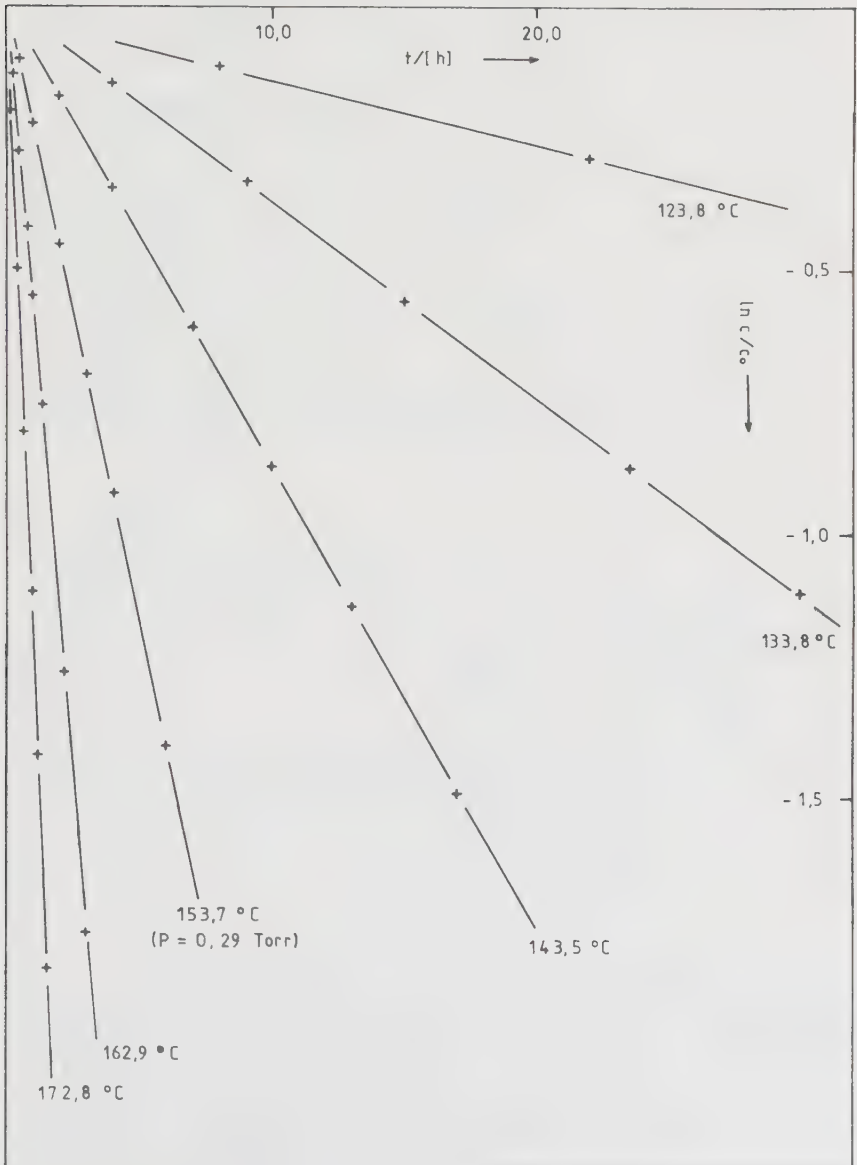
T [°C]	t [min]	p ^{a)} [Torr]	[%]				
			<u>7</u>	<u>6</u>	<u>94</u>	<u>70</u>	<u>69</u>
153,68	0	2,7 ^{b)}	99,48	-	0,44	-	0,09
	60		79,41	17,78	1,31	0,02	1,49
	120		63,26	31,97	2,04	0,02	2,72
	180		50,43	43,10	2,60	0,02	3,85
	240		40,20	51,97	3,00	0,02	4,81
	300		32,54	58,22	3,38	0,02	5,85
	420		20,56	68,15	3,97	0,02	7,38
153,68	0	~4 ^{c)}	99,72	-	0,21	-	0,07
	60		80,02	17,63	0,98	-	1,38
	120		64,35	31,50	1,59	-	2,56
	180		51,11	43,22	2,10	-	3,57
	240		41,73	51,05	2,58	-	4,64
	300		32,98	58,60	2,90	-	5,53
	420		20,94	68,71	3,41	-	6,94
162,91	0	0,48	99,32	-	0,52	-	0,15
	15		87,05	10,20	1,21	0,12	1,41
	30		75,31	20,19	1,78	0,17	2,55
	45		65,49	28,61	2,22	0,18	3,50
	60		57,35	35,13	2,66	0,19	4,68
	80		46,98	43,56	3,20	0,19	6,08
	100		38,36	50,63	3,60	0,19	7,22
	130		28,21	58,43	4,18	0,19	9,00
	180		17,21	65,78	5,03	0,18	11,80
	240		9,61	71,02	5,43	0,18	13,73
	340		3,93	75,79	5,95	0,18	14,33
172,77	0	0,42	99,48	-	0,45	-	0,06
	10		81,40	15,28	0,83	0,06	2,43
	25		60,08	32,83	1,32	0,07	5,71
	40		44,36	45,41	1,67	0,06	8,50
	55		32,91	54,13	1,95	0,07	10,95
	70		24,21	60,67	2,16	0,06	12,91
	90		16,20	66,14	2,37	0,06	15,24

a) Anfangsdruck

b) + n-Pentan

c) + Propen

Abb. 29: $\ln c$ - t -Diagramm der Thermolysen von 7 in der Gasphase



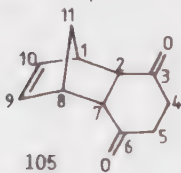
7.4.4. Referenzsubstanzen

7.4.4.1. Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-en-3,6-dion (105)¹⁶⁸⁾

7,00 g (0,040 mol) Cyclopentadien-1,4-Benzochinon-Addukt¹⁰⁸⁾ in 40 ml Eisessig tropfte man innerhalb von 5 min unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 8,0 g (0,12 mol) aktiviertem Zink (mit 1-n-HCl gerührt, abfiltriert, je fünfmal mit Wasser, Ethanol, Aceton und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet) in 40 ml Wasser. Die Temperatur stieg dabei auf 45°C an. Nach 15 min wurde mit 40 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe von 40 ml Chloroform abfiltriert. Die CHCl₃-Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mit 20 ml CHCl₃ ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit 20 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung und 20 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und der Rückstand über 20 cm neutrales Al₂O₃ mit CHCl₃ chromatographiert.

Ausbeute : 6,15 g (87% d. Th.)

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,39 (m, 2 H, 11-H₂), 2,2 und 2,6 (AA'BB'-System, 16 Linien, 4 H, 4n-H, 5n-H und 4x-H, 5x-H), 3,13 (d, 2 H, 2-H, 7-H, J_{1,2} = J_{7,8} = 2 Hz), 3,35 (m, 2 H, 1-H, 8-H), 6,09 (t, 2 H, 9-H, 10-H).



IR (Film) : u.a. 3060 (m), 2980 (s), 2870 (m), 1700 (vs, C=O), 1565 (vw, C=C), 1418, 1300, 1260, 1158, 730 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 176 (13%, M⁺), 148 (4%, C₁₀H₁₂O⁺), 83 (80%, C₄H₃O₂⁺), 66 (100%, C₅H₆⁺).

7.4.4.2. 3,6-Bismethylenetricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-en (106)

Darstellung : analog 7.3.1.9; 3,06 g (0,070 mol) NaH (als ca. 55%ige Dispersion) in 35 ml DMSO wurden mit 27,5 g (0,077 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 70 ml DMSO umgesetzt; hierzu gab man 2,76 g (0,0157 mol) Diketon 105 in 10 ml DMSO.

Zur Aufarbeitung wurde die Mischung auf 200 ml Eiswasser gegeben, einmal mit 100 ml und fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert, dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde über 15 cm neutrales AL_2O_3 mit Pentan chromatographiert.

Ausbeute : 1,68 g (62% d. Th.)

Zur Aufnahme der Spektren wurde die Substanz durch PGC gereinigt (2,0 m CW + KOH, 120°C , 150 ml/min, $t_R = 47$ min).

AGC (70 m CW + KOH, 120°C): 99,3% rein, $t_R = 45,3$ min.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,38 (m, 2 H, 11- H_2), 1,93 (br. s, 4 H, 4- H_2 , 5- H_2), 2,88 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 7-H, 8-H), 4,52 (br. s, 4 H, 12- H_2 , 13- H_2), 5,79 (~ t, 2 H, 9-H, 10-H); (s. Abb. 30).

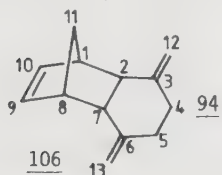
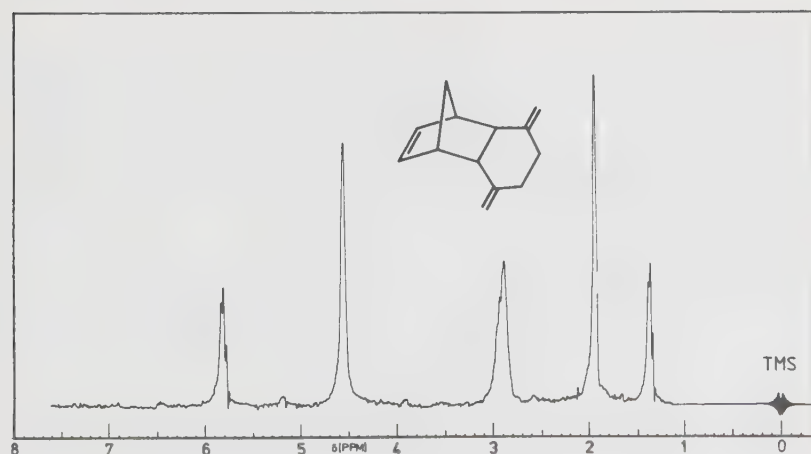
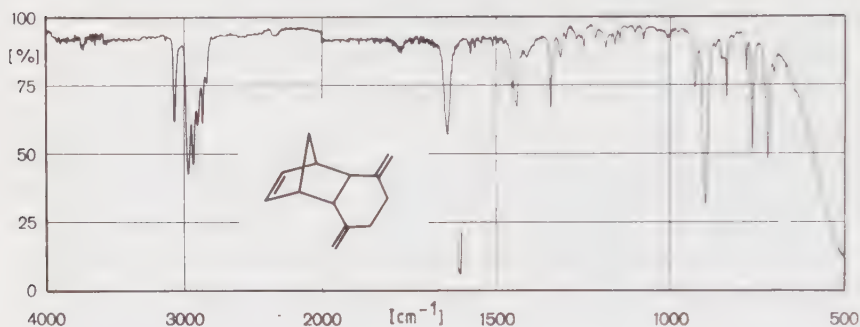


Abb. 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 106



IR (Film) : u.a. 3070 (m), 2970 (s), 2930 (s), 2900 (m), 2860 (m), 1640 (m, $\text{C}=\text{CH}_2$), 1440, 1342, 899, 765, 720 cm^{-1} ; (s. Abb. 31).

Abb. 31: IR-Spektrum von 106



MS (70 eV) : $m/e = 172$ (1%, M^+), 106 (100%, $C_8H_{10}^+$), 91 (30%, $C_7H_7^+$).

Analyse : $C_{13}H_{16}$ Ber.: C 90,64 H 9,36
Gef.: C 90,74 H 9,37

7.4.4.3. 3,6-Bismethylencyclohexen (94)

0,10 ml Addukt 106 wurden in den auf 380°C erhitzten Injektor eines Gaschromatographen bei abgesperrter He-Zufuhr injiziert und nach einer Minute mit ca. 150 ml/min Helium über eine 2,0 m CW + KOH -Säule (120°C, $t_{R,94} = 5,0$ min, $t_{R,106} = 47$ min) abgetrennt. Zur Aufnahme der Spektren reinigte man 94 durch nochmaliges PGC-Abtrennen (2,0 m CW + KOH, 100°C, 150 ml/min, $t_R = 9$ min).

Ausbeute : 40 μ l (93% d. Th.), bez. auf umgesetztes 106

AGC (70 m CW + KOH, 80°C): 99,4% rein; Verunreinigung: 0,6% p-Xylol (eventuell erst im PGC-Detektor oder AGC-Injektor gebildet).

1H -NMR (CCl_4): δ (ppm) = 2,34 (s, 4 H, 4-H₂, 5-H₂), 4,67 (s, 4 H, 7-H₂, 8-H₂), 5,92 (s, 2 H, 1-H, 2-H); (s. Abb. 32).

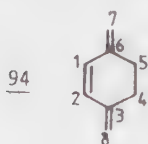


Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum von 94

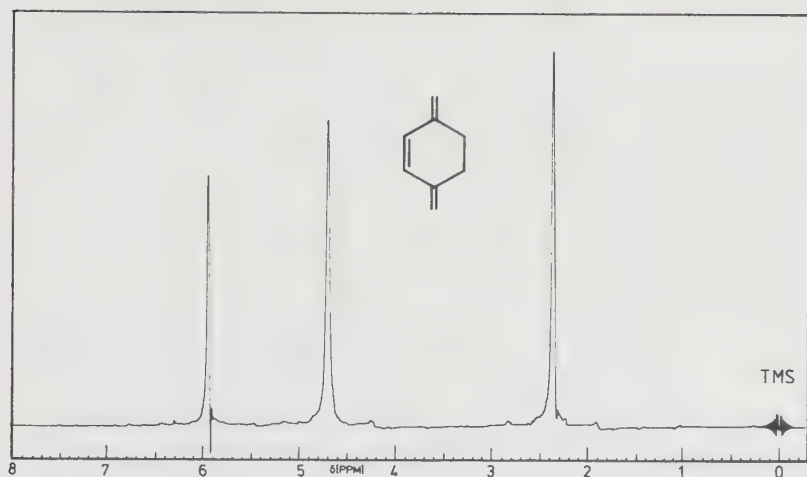
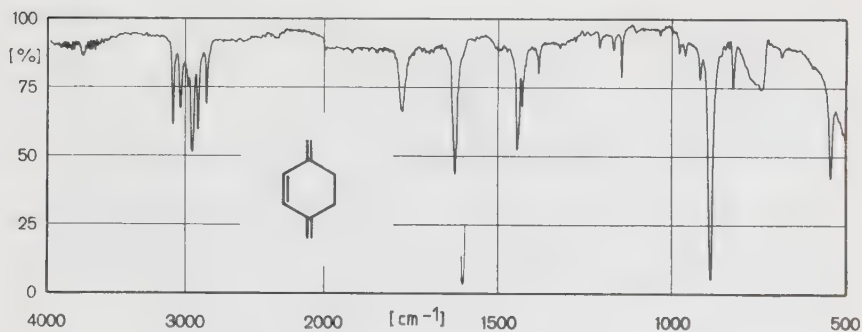


Abb. 33: IR-Spektrum von 94



IR (CCl_4) : u.a. 3085 (m), 3035 (m), 2950 (m), 2910 (m), 2845 (m),
1775 (m, Oberschw. v. 888), 1622 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 1445,
888 (vs) cm^{-1} ; (s. Abb. 33).

UV (Cyclohexan): $\lambda_1 = 274 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 21600$
 $\lambda_2 = 264 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 30500$
 $\lambda_3 = 255 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 25100$

MS (70 eV) : $m/e = 106$ (100%, M^+), 91 (99%, $C_7H_7^+$).

Hydrierung : 2,0 μ l 94 in 0,2 ml n-Heptan wurden 4 h bei Raumtemperatur an 10% Pd/C hydriert. GC-Vergleich (70 m CW + KOH, 80°C; 85 m OV 101, 60°C) ergab folgende Produktverteilung:

cis -1,4-Dimethylcyclohexan (<u>89</u>):	20,6%
trans-1,4-Dimethylcyclohexan (<u>90</u>):	37,6%
p-Xylol (<u>104</u>)	: 41,8%

Weitere Produkte waren nicht entstanden.

H^+ -Isom. : Ca. 2 μ l 94 und 3,0 μ l Toluol als Standard in 0,2 ml Benzol wurden mit 4,0 μ l CF_3COOH 30 min bei Raumtemperatur gerührt, mit 50 μ l Wasser versetzt, die organische Phase mit 50 μ l Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. GC-Analyse (70 m CW + KOH, 80°C) zeigte neben 88% Substanzverlust zu 12% p-Xylol als einziges Produkt.

In einem weiteren Versuch wurde die 1H -NMR-Lösung von 94 mit CF_3COOH versetzt, kurzzeitig geschüttelt und vermessen. Auch hier konnte p-Xylol als einziges Produkt beobachtet werden.

7.4.4.4. 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylcyclohexane

cis- und trans-1,2-Dimethylcyclohexan waren kommerziell erhältlich.

Die 1,3- bzw. 1,4-Isomeren erhielt man durch 20-stündiges Hydrieren von 50 μ l m- bzw. p-Xylol in jeweils 0,5 ml n-Heptan bei Raumtemperatur an Pd/C. Nach dieser Zeit waren ca. 3% der Aromaten abreagiert. GC-Analyse (50 m DC 200, 50°C) ergab folgende Isomerenverhältnisse:

1,3-Dimethylcyclohexan, cis	: 85,5%, $t_R = 11,0$ min,
trans:	14,5%, $t_R = 12,8$ min,
1,4-Dimethylcyclohexan, trans:	60,2%, $t_R = 11,2$ min,
cis	: 39,8%, $t_R = 12,8$ min.

Retentionszeiten der sechs isomeren Dimethylcyclohexane auf verschiedenen GC-Säulen unterschiedlicher Polarität: s. Tab. 24, S. 179.

7.5. Synthesen zum Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-System

7.5.1. Methylolithium¹⁶⁹⁾

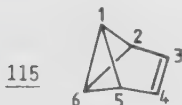
In eine kräftig gerührte Mischung von 72,8 g (10,4 mol) Lithiumgranulat in 2,2 l trockenem Ether leitete man trockenes Methylbromid mit solcher Geschwindigkeit ein, daß der Ether unter Rückfluß siedete. Kurz vor dem vollständigen Umsatz des Lithiums stoppte man die CH₃Br-Zufuhr, rührte 2 h unter Rückfluß und ließ 2 d bei Raumtemperatur stehen. Man filtrierte die Lösung von den abgesetzten Li-Salzen durch Überhebern mit Argon ab. Titrimetrische Gehaltsbestimmung wies die MeLi-Lösung als 1,95-m aus.

7.5.2. Benzvalen (115)¹²⁸⁾

Zu einer Lösung von 0,40 mol MeLi in 1,0 l Dimethylether (205 ml 1,95-m-MeLi-Lösung in Diethylether unter Argon zur Trockne eingengt und bei -78°C in Dimethylether aufgenommen) gab man unter Argon bei -45°C 25,1 g (0,38 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien (aus Dicyclopentadien bei 170°C) und 66,8 g (0,785 mol) trockenes Methylenchlorid. Nach einigen Minuten fügte man portionsweise 410 ml 1,95-m-MeLi-Lösung (0,80 mol) in Diethylether zu, rührte 30 min bei -45°C und ließ dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der Dimethylether abdampfte. Kurzwegdestillation bei 10⁻³ Torr ergab eine klare Lösung, deren Gehalt an Benzvalen durch Entnahme aliquoter Teile und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung gegenüber Methylenchlorid als Standard bestimmt wurde.

Ausbeute : 5,6 g (19% d. Th.)

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 2,03 (Quintett, 2 H, 1-H, 6-H), 3,80 (t, 2 H, 2-H, 5-H, J = 1,5 Hz), 5,91 (t, 2 H, 3-H, 4-H, J = 1,5 Hz).



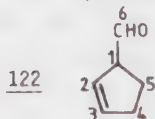
7.5.3. Hydroborierung von Benzvalen

Zu 120 ml der Benzvalenlösung aus 7.5.2 (= 1,5 g 115 = 0,019 mol) und 30 ml trockenem THF (frisch über LiAlH₄ dest.) tropfte man bei 0°C unter

Argon 6,8 ml einer 1,04-m-BH₃·THF-Lösung (0,007 mol; nach Brown¹³⁷) aus NaBH₄ und BF₃-Etherat in Diglyme und Überleiten des B₂H₆ in THF hergestellt). Nach 20 h bei Raumtemperatur kühlte man auf 0°C ab, tropfte 0,5 ml Wasser, 2,35 ml 3-n-NaOH und schließlich 2,2 ml 30%ige H₂O₂-Lösung zu und rührte 2 h bei 30°C. Nach Sättigen der wäßrigen Phase mit NaCl wurde die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit 10 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 5 ml 20%iger Fe(II)-salzlösung, 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand bei 10⁻³ Torr kurzwegdestilliert.

Spektroskopische Untersuchungen (IR: 3600-3100, -OH; 3040, =CH; 1600, C=C; ¹H-NMR: olef. Prot. bei 5,4-6,0 ppm) wiesen auf die Anwesenheit des bicyclischen Alkohols 121 statt des gewünschten 117 hin. Eine zur genaueren Charakterisierung von 121 durchgeführte PGC-Reinigung (3,0 m SE 30, 80°C, 92 ml/min, t_R = 18 min) war allerdings mit sofortiger Isomerisierung zu 2-Cyclopentenaldehyd (122) verbunden, wie ein Vergleich mit Literaturdaten zeigte¹³⁶).

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,70-2,65 (m, 4 H, 4-H₂, 5-H₂), 3,37 (m, 1 H, 1-H), 5,62 und 5,89 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 9,37 (d, 1 H, 6-H, J_{1,6} = 2,5 Hz).

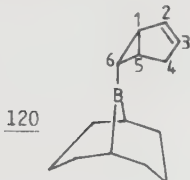


IR (CCl₄) : u.a. 3055 (m), 2920 (m), 2850 (m), 2800 (m), 2700 (m), 1720 (vs, C=O), 1608 (w, C=C), 970, 710 cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/e = 96 (30%, M⁺), 67 (100%, C₅H₇⁺), 41 (55%, C₃H₅⁺), 39 (35%, C₃H₃⁺).

Weitere Versuche mit gasförmigem oder "in situ" generiertem B₂H₆ führten nicht zu 117. Ebenso scheiterten Versuche, in Anwesenheit von CO und LiAl(t-BuO)₃H bzw. Br₂ und NaOH zum Aldehyd 118 bzw. Bromid 119 zu gelangen. Die Verwendung von 9-BBN erlaubte aber die Isolierung eines intermediären Boraddukts, dessen ¹H-NMR-Spektrum darauf hindeutet, daß schon bei der Boranaddition eine Isomerisierung zur Bicyclo[3.1.0]-Struktur stattfindet.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,0-2,1 (m, 14 H, 9-BBN-Prot.), 2,0-2,6 (m, 4 H, 1-H, 4-H₂, 5-H), 3,71 (m, 1 H, 6-H), 5,35 und 5,80 (m, 2 H, 2-H, 3-H).

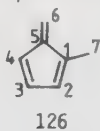


7.5.4. Methylbenzvalene (123, 124, 125)

Darstellung : analog 7.5.3; 0,16 mol MeLi in 400 ml Dimethylether wurden mit 12,2 g (0,15 mol) Methylcyclopentadien, 26,7 g (0,31 mol) CH_2Cl_2 und 0,32 mol MeLi in 170 ml Diethylether umgesetzt;

GC-Analyse (25 m PPG, 40°C; 50 m PPG, 60°C) zeigte im C_7H_8 -Bereich zwei Produkte im Verhältnis 3:1, die durch PGC (4,0 m DC 550, 55°C 90 ml/min, t_R = 20 und 26 min) abgetrennt wurden. Das Hauptprodukt wurde als Toluol identifiziert, bei dem zweiten Produkt handelt es sich vermutlich um 1-Methylfulven (126).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 1,99 (s mit Feinkoppl., 3 H, 7-H₃), 5,51 (s, 2 H, 6-H₂), 5,72 (d mit Feinkoppl., 1 H, 2-H, $J_{2,3} = 2,0$ Hz), 6,00 (dd, 1 H, 3-H, $J_{3,4} = 5,5$ Hz, $J_{2,3} = 2,0$ Hz), 6,18 (d, 1 H, 4-H, $J_{3,4} = 5,5$ Hz).



Das von der Rohlösung aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vor PGC) zeigte neben Toluol zwar olefinische Protonen, aber kein 126, d.h. diese Verbindung ist erst bei der Isolierung oder PGC-Abtrennung gebildet worden. Infolge der Isolierungsschwierigkeiten von eventuell gebildetem 123 wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

7.5.5. Cycloheptatrien-7-yl-essigsäure (129)¹⁷⁰⁾

Zu 60,0 g (0,577 mol) Malonsäure in 300 ml Pyridin gab man 62,0 g (0,349 mol) Tropyliumfluoroborat und rührte 12 h bei 100°C. Nach dem Abkühlen

auf Raumtemperatur wurde die Mischung in 4,5 l 1-n-HCl gegossen, viermal mit je 1,2 l Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte 10 min mit Aktivkohle gerührt, abfiltriert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute : 46,89 g (89% d. Th.)

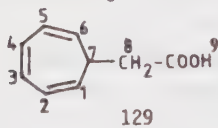
Sdp. : 98-100°C/0,3 Torr

Lit.¹⁷⁰⁾: 95-98°C/0,3 Torr

Schmp. : 31-33°C

Lit.¹⁷⁰⁾: 30-33°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,18 (m, 1 H, 7-H), 2,64 (d, 2 H, 8-H₂, $J_{7,8} = 7,0$ Hz), 5,15 (dd, 2 H, 1-H, 6-H, $J_{1,7} = 5,0$ Hz, $J_{1,2} = 10$ Hz), 6,12 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 6,57 (t, 2 H, 3-H, 4-H, $J_{2,3} = 3,0$ Hz), 11,76 (s, 1 H, 9-H).



IR (Film) : u.a. 3500-2300 (breit, -COOH), 3010 (m), 2910 (m), 1705 (s, C=O), 1410 700 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 150 (10%, M^+), 91 (100%, C_7H_7^+).

7.5.6. Cycloheptatrien-7-yl-essigsäurechlorid (130)¹⁷¹⁾

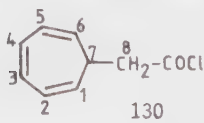
45,0 g (0,30 mol) 129 und 67,0 ml Thionylchlorid (frisch dest.) in 500 ml trockenem Benzol wurden 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen SOCl_2 und Benzols fraktionierte man den Rückstand im Vakuum.

Ausbeute : 45,44 g (90% d. Th.)

Sdp. : 54-56°C/0,2 Torr

Lit.^{171a)}: 65-69/0,1 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 2,48 (m, 1 H, 7-H), 3,12 (d, 2 H, 8-H₂, $J_{7,8} = 7,0$ Hz), 5,16 (dd, 2 H, 1-H, 6-H, $J_{1,7} = 6,0$ Hz, $J_{1,2} = 10$ Hz), 6,17 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 6,60 (t, 2 H, 3-H, 4-H, $J_{2,3} = 3,0$ Hz).



IR (Film) : u.a. 3010 (w), 1792 (s, C=O), 1398, 967, 698 cm^{-1} .

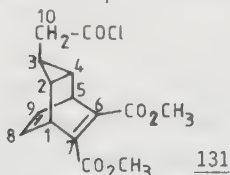
MS (70 eV) : m/e = 168 (3%, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}^{35}\text{Cl}^+$), 91 (100%, C_7H_7^+).

7.5.7. (6,7-Biscarbomethoxytricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-yl)-essigsäurechlorid (131)

42,0 g (0,25 mol) 130 in 150 ml trockenem Xylol wurden nach Zugabe von 45,0 g (0,32 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (s. 7.2.1.2) 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen rührte man 1 h mit Aktivkohle, filtrierte ab und destillierte das Lösungsmittel, überschüssigen Acetylendicarbonsäuredimethylester und entstandenen Phthalsäuredimethylester im Vakuum ab, wobei 54,87 g eines viskosen Öls zurückblieben, die sich als ca. 90% reines 131 erwiesen.

Ausbeute : 49,4 g (63% d. Th.) an 131

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,2-1,6 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 2,76 (d, 2 H, 10-H₂, J_{3,10} = 7,0 Hz), 3,77 (s, 6 H, -OCH₃), 4,17 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 6,12 (t, 2 H, 8-H, 9-H, J = 4 Hz).



IR (CDCl₃) : u.a. 2950 (m), 1790 (s, COCl), 1705 (vs, COOCH₃), 1630 (m, C=C) cm⁻¹.

7.5.8. Diazomethan¹⁷²⁾

In einem Erlenmeyerkolben gab man unter Rühren bei -10°C 20,0 g (0,194 mol) N-Nitroso-N-methylharnstoff in kleinen Portionen zu 200 ml Ether, der mit 70 ml 40%iger Kalilauge unterschichtet war. Die Temperatur wurde unter 5°C gehalten. 10 min nach der letzten Zugabe dekantierte man die Etherphase ab und trocknete 3 h über wenig KOH. Titration mit Essigsäure wies die Diazomethanlösung als 0,54 molar aus.

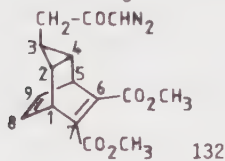
7.5.9. (6,7-Biscarbomethoxytricyclo[3.2.0.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-yl)-methyl-diazomethylketon (132)

30 ml CH₂N₂-Lösung (ca. 0,016 mol) tropfte man innerhalb von 1 h bei -10°C zu 5,3 g (0,017 mol) 131 in 30 ml trockenem Ether, rührte anschließend 15 min bei Raumtemperatur mit Aktivkohle, filtrierte und

entfernte das Lösungsmittel am Rotavapor. Spektroskopische Untersuchung der verbliebenen 5,6 g deuten auf einen ca. 80-85%igen Gehalt an 132 hin (Verunreinigungen: u.a. Phthalsäuredimethylester.)

Ausbeute : ca. 4,6 g (90% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,1-1,5 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 2,1-2,5 (m, 2 H, 10-H₂), 3,75 (s, 6 H, -OCH₃), 4,05 (s, 1 H, CHN₂), 4,08 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 6,07 (m, 2 H, 8-H, 9-H).



IR (Film) : u.a. 2950 (m), 2100 (s, CHN₂), 1710 (vs, C=O).

7.5.10. Cu-katalysierte Pyrolysen von 132

Es wurden jeweils ca. 50 mg 132 in 1 ml CDCl_3 sowohl im stationären System als auch im Strömungsreaktor im Temperaturbereich von 230-410°C pyrolysiert und die bei -196°C kondensierten Produkte spektroskopisch untersucht. Als Katalysator diente Cu-Pulver.

Dabei zeigten das IR-Spektrum durch Verschwinden der CHN₂-Bande bei 2100 cm^{-1} die Eliminierung von N₂ und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Bildung von Phthalsäuredimethylester die erfolgte Carben-Generierung bzw. Retro-Diels-Alder-Spaltung an, es konnte aber kein Produkt der Struktur 128 isoliert werden.

7.5.11. 4-Hydroxycyclopenten-tetrahydropyranylether (136)¹⁷³⁾

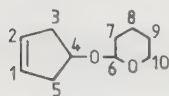
50 g (0,60 mol) 3-Cyclopentenol, 70,5 g (0,84 mol) 2,3-Dihydropyran und 0,15 ml konz. HCl ließ man unter gelegentlichem Umschwenken 3 h bei Raumtemperatur stehen. Nach Zugabe von 300 ml Ether wurde mit 25 ml 10%iger NaOH ausgeschüttelt und die Etherphase über MgSO₄ getrocknet. Der Ether wurde am Rotavapor abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute : 66,35 g (66% d. Th.)

Sdp. : 82-88°C/8-9 Torr

Lit.^{173a)}: 89-93°C/9 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,25-1,90 (m, 6 H, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂), 2,21-2,63 (m, 4 H, 3-H₂, 5-H₂), 3,19-4,02 (m, 2 H, 10-H₂), 4,44 (tt, 1 H, 4-H, J = 5 und 6,5 Hz), 4,61 (t, 1 H, 6-H, J ~ 3 Hz), 5,61 (m, 2 H, 1-H, 2-H).



136

IR (Film) : u.a. 3053 (w), 2935 (s), 2865 (m), 2845 (m), 1610 (vw, C=C), 1200, 1033, 695 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 67 (100%, C_5H_7^+).

7.5.12. 6,6-Dichlorobicyclo[3.1.0]hexan-3-yl-(2-tetrahydropyranyl)-ether (137)^{173a)}

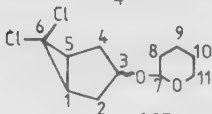
55,0 g (0,327 mol) 136 addierte man zu einer Suspension von 184 g (1,64 mol) Kalium-tert.-butylat in 1050 ml trockenem Petrolether (40/60). Bei 0°C wurden unter Stickstoff innerhalb von 6 h 217 g (1,816 mol) Chloroform zugetropft, anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gab 500 ml Wasser zu, trennte die Phasen, schüttelte die wäßrige Phase mit 200 ml Petrolether aus und trocknete die organische Phase über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotavapor wurde fraktioniert, wobei neben 16,5 g unumgesetztem 136 41,64 g des Produkts isoliert wurden.

Ausbeute : 41,64 g (72% d. Th.), bez. auf umgesetztes 136

Sdp. : 109-111°C/0,2 Torr Lit.^{173a)}: 95-97°C/0,25 Torr

Aus den Spektren des syn/anti-Gemisches geht hervor, daß z.T. schon eine Spaltung des Ethers 137 zum Alkohol 138 stattgefunden hatte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,2-1,8 (m, 6 H, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂), 1,8-2,4 (m, 6 H, 1-H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H), 3,2-4,0 (m, 2 H, 11-H₂), 4,0-4,6 (m, 2 H, 4-H, 7-H).



137

IR (Film) : u.a. 2935 (s), 2870 (m), 2850 (m) cm^{-1} .

7.5.13. 6,6-Dichlorbicyclo[3.1.0]hexan-3-ol (138)^{173a)}

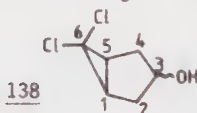
40,0 g (0,16 mol) syn/anti-Gemisch 137 und 3,15 g p-Toluolsulfonsäure wurden in 1,20 l Ethanol 1 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit 3,0 l Wasser versetzt und sechsmal mit je 500 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten Etherauszüge mit 150 ml 5%iger NaOH-Lösung und 150 ml Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Abziehen des Ethers am Rotavapor fraktionierte man den Rückstand.

Ausbeute : 26,3 g (98% d. Th.)

Sdp. : 86-92°C/0,2 Torr

Lit.^{173a)}: 64-68°C/0,2 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,3-2,8 (m, 6 H, 1-H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H),
3,08 (s, 1 H, -OH), 4,10-4,65 (m, 1 H,
3-H).



IR (Film) : u.a. 3570 (m, freie -OH), 3600-3000 (vs, -OH), 3040 (w), 2960 (s), 2930 (s), 2850 (s), 1075 (vs, C-O) cm^{-1} .

7.5.14. 6-Chlorbicyclo[3.1.0]hexan-3-ol-(2-tetrahydropyranyl)-ether (139)¹⁷⁴⁾

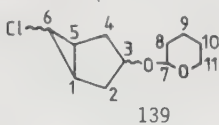
85 ml (0,2 mol) einer 2,35-m-Lösung von n-BuLi in n-Hexan wurde innerhalb von 3 h zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 7,3 g (0,043 mol) 136 in 17,0 ml trockenem Methylenchlorid getropft und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 60 ml Wasser bei 0°C trennte man die Phasen, schüttelte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether aus und trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 . Nach Abziehen der Lösungsmittel am Rotavapor wurde der Rückstand fraktioniert, wobei neben 4,3 g unumgesetztem 136 2,63 g des Isomerenmischung 139 isoliert wurden.

Ausbeute : 2,63 g (68% d. Th.), bez. auf umgesetztes 136

Sdp. : 80-84°C/0,25 Torr

IR (Film) : u.a. 3035 (w), 2940 (s), 2860 (m), 1030 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 1,2-2,6 und 2,95-4,3 (kompl., 16 H), 4,47 (m, 1 H, 7-H).



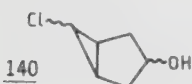
7.5.15. 6-Chlorbicyclo[3.1.0]hexan-3-ol (140)

7.5.15.1. durch Reduktion von 138

25,0 g (0,15 mol) syn/anti-Alkohol 138 und 20,0 g KOH wurden in einer Mischung aus 50 ml Wasser und 500 ml Methanol mit frisch hergestelltem Raney-Nickel (aus Ni-Al-Legierung und NaOH in Wasser, dekantiert und in MeOH aufgenommen¹⁷⁵) 24 h unter 10 atm Wasserstoff im Autoklaven hydriert. Man filtrierte vom Katalysator ab, entfernte das Lösungsmittel am Rotavapor, nahm den Rückstand in 600 ml Ether und 150 ml Wasser auf und neutralisierte die wäßrige Phase mit 1:1-HCl. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wurde der Ether am Rotavapor entfernt, der Rückstand bei 10^{-3} Torr und 80-100°C kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 13,34 g (67% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,0-2,65 und 3,1-4,4 (kompl. Sign. 8 H), 2,33 (s, 1 H, -OH).



IR (Film) : u.a. 3700-3000 (vs, -OH), 3035 (m), 2925 (vs), 2855 (s), 1070 cm^{-1} .

7.5.15.2. durch Hydrolyse von 139

Darstellung : analog 7.5.13; man setzte 2,5 g (0,0115 mol) Isomeren-gemisch 139 mit 0,29 g p-Toluolsulfonsäure in 100 ml Ethanol um. Kurzwegdestillation bei 10^{-3} Torr und 80-100°C ergab 0,88 g 140.

Ausbeute : 0,88 g (58% d. Th.)

Die Spektren (IR, $^1\text{H-NMR}$) stimmen im Wesentlichen überein mit denen von 7.5.15.1.

7.5.16. syn- und anti-6-Chlorbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (141/134)

Eine Lösung von 14,5 g CrO_3 in 12,7 ml konz. H_2SO_4 und Wasser (aufgefüllt auf 54 ml) gab man innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 13,0 g (0,10 mol) Isomerengemisch 140 (aus 7.5.15.1) in 725 ml Aceton, rührte noch 5 min und fügte 36 ml Methanol zu. Man dekantierte die überstehende Lösung ab, wusch die Cr-Salze mehrmals mit Aceton und engte die vereinigten Acetonphasen am Rotavapor ein. Der Rückstand wurde in 500 ml Ether aufgenommen, dreimal mit je 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand bei 10^{-3} Torr und $80-100^\circ\text{C}$ kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 8,72 g (68% d. Th.)

PGC (3 m SE 30, 122°C , 90 ml/min): > 95% rein

anti-6-Chlor: 134 : 90%, t_R = 20 min,

syn -6-Chlor: 141 : 10%, t_R = 34 min.

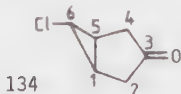
Ein unabhängiger Versuch mit 0,80 g 140 aus 7.5.15.2 führte mit 54%-iger Ausbeute ebenfalls zu einem Isomerengemisch 134/141, allerdings hier im Verhältnis 85:15.

Zur Aufnahme der Spektren, anhand derer sich die beiden Strukturen eindeutig zuordnen ließen, und für die Versuche zur intramolekularen Cl-Substitution (134 $\rightarrow$ 128) trennte man das Gemisch 134/141 durch PGC auf (4,0 m DC 550, 125°C , 90 ml/min, $t_{R,134}$ = 18 min, $t_{R,141}$ = 27 min).

Das anti Isomere 134 besitzt folgende Daten:

Schmp. : $25-28^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,86 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 2,16 und 2,51 (m,



AB-Teil eines ABC-Spektrums, 4 H, 2- H_2 , 4- H_2 ,
 $J_{2n,2x} = J_{4n,4x} \sim 18$ Hz), 2,46 (t, 1 H, 6-H,
 $J_{1,6} = J_{5,6} = 2$ Hz).

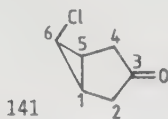
IR (Film) : u.a. 3045 (w), 2950 (w), 2910 (w), 1740 (vs, C=O), 1402, 1265, 1148, 892 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 132 (3%, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^{37}\text{Cl}^+$), 130 (11%, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^{35}\text{Cl}^+$), 104 (19%, $\text{C}_5\text{H}_7^{37}\text{Cl}^+$), 102 (58%, $\text{C}_5\text{H}_7^{35}\text{Cl}^+$), 90 (34%, $\text{C}_4\text{H}_5^{37}\text{Cl}^+$), 88 (100%, $\text{C}_4\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$), 67 (100%, C_5H_7^+).

Für das syn-Isomere 141 ergab sich:

Schmp. : 42-48°C

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1,80 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 2,25 und 2,48 (m, AB-Teil eines ABC-Systems, 4 H, 2-H₂, 4-H₂, J_{2n,2x} = J_{4n,4x} = 18 Hz), 3,48 (t, 1 H, 6-H, J_{1,6} = J_{5,6} = 7 Hz).



MS (70 eV) : m/e = 132 (3%, C₆H₇O³⁷Cl⁺), 130 (10%, C₆H₇O³⁵Cl⁺), 104 (14%, C₅H₇³⁷Cl⁺), 102 (45%, C₅H₇³⁵Cl⁺), 90 (26%, C₄H₅³⁷Cl⁺), 88 (74%, C₄H₅³⁵Cl⁺), 67 (100%, C₅H₇⁺).

7.5.17. Versuche zur intramolekularen Eliminierung von 134

Jeweils 0,030 - 0,330 g (ca. 0,23 - 2,53 mmol) Chlorketon 134 in 1,5-11,0 ml Ether (frisch über LiAlH₄ dest.) wurden mit 0,46-5,40 mmol einer Base in 3 - 26 ml Ether unter Argon bei Temperaturen von -78°C - +25°C analog zu bekannten intramolekularen Substitutionen¹⁴⁶⁾ umgesetzt. Als Basen wurden verwandt:

Kalium-tert.-butylat (frisch hergestellt¹⁷⁶⁾, bei 85°C/3 Torr 15 h getrocknet, bei 220°C/1 Torr sublimiert);

Natriummethylat (frisch hergestellt, bei 200°C/0,001 Torr getrocknet);

Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und n-Butyllithium in Ether¹⁷⁷⁾).

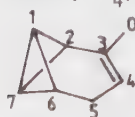
Sämtliche Versuche ergaben allerdings keine Hinweise auf monomere Carbonylverbindungen, d.h. 128 konnte nicht isoliert werden. Die Aufarbeitung der nicht flüchtigen Bestandteile der Produktgemische und anschließende spektroskopische Untersuchungen lassen vermuten, daß 134, neben einem erheblichen Polymerisationsanteil, bevorzugt unter Kondensation zur Bildung von dimeren C₁₂-Systemen neigt.

7.5.18. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-3-yl-trimethylsilylether (142)

6,59 ml einer 1,63-m-MeLi-Lösung (0,107 mol) in Ether wurden im Vakuum zur Trockene eingengt, in 14 ml Dimethoxyethan (DME, frisch dest.) aufgenommen und bei 0°C mit 1,11 g (0,11 mol) Diisopropylamin umgesetzt. Nach 5 min kühlte man auf -78°C, gab innerhalb von 5 min 0,80 g (0,074 mol) Keton 88 in 1,0 ml DME zu, rührte je 1 h bei -78°C und 0°C und kühlte wieder auf -78°C ab. Nach Zugabe von 1,42 g Trimethylsilylchlorid in 3 ml DME wurde 1 h bei -78°C und 1 h bei 0°C gerührt, 30 ml n-Pentan und 20 ml ges. NaHCO₃-Lösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 15 ml Pentan ausgeschüttelt und die vereinigten Pentanphasen über MgSO₄ getrocknet. Man destillierte die Lösungsmittel bis 60°C/20 Torr ab und transferierte den Rückstand im Vakuum, wobei 870 mg einer farblosen Flüssigkeit isoliert wurden, die lt. ¹H-NMR-Spektrum ca. 76% 142 enthielten.

Ausbeute : 0,66 g (50% d. Th.)

¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0,13 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1,78 (m, 2 H, 1-H, 7-H), 2,00 (m, 3 H, 5-H₂, 6-H), 2,27 (m, 1 H, 2-H), 4,06 (m, 1 H, 4-H).



142

IR (Film) : u.a. 2960 (m), 1665 (m, C=C), 1250, 845 cm⁻¹.

Bei den anschließenden Versuchen der Bromierung von 142 mit Br₂ in Pentan oder NBS in THF gewann man vorwiegend das Keton 88 zurück. Das Bromketon 143 konnte nicht isoliert bzw. charakterisiert werden, es gab aber spektroskopische Hinweise, daß es in geringen Mengen entstanden war. Die nachfolgenden Versuche der Favorskii-Umlagerung mit NaOCH₃ in MeOH scheiterten allerdings, es konnte keine Substanz der Struktur 144 isoliert werden. Die ¹H-NMR-Spektren deuten auf eine partielle Bildung eines Methoxyketons hin.

7.5.19. 4-Formyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on (145)

1,08 g einer 55%igen Suspension von NaH (0,025 mol) in Öl wurden zur Entfernung des Öls dreimal mit je 5 ml trockenem Pentan gewaschen, das

Pentan jeweils abdekantiert und der Rückstand bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Unter Argon fügte man 155 ml Ether (frisch über LiAlH_4 dest.) zu und gab zu dieser Suspension unter Rühren eine Lösung von 1,30 g (0,012 mol) Keton 88 und 14,4 g (0,197 mol) Ethylformiat in 85 ml Ether. Nach Addition von 0,072 ml Methanol rührte man 20 h bei Raumtemperatur und gab nochmals 0,96 ml MeOH zu.

Die so hergestellte Lösung des Formylketons 145 in Ether wurde zur Diazotierung in 7.5.20 eingesetzt.

Eine Isolierung von 145 in reiner Form gelang trotz Verwendung verschiedener Formylierungsreagentien (HCO_2Et , HCO_2Me , $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), Basen (NaOCH_3 , Li-TMP, Li-Diisopropylamid) und Lösungsmitteln (Ether, THF, DME) sowie unterschiedlicher Reaktionsbedingungen (Variation von Temperatur, Konzentrationen und pH-Wert) nicht. Die Aufarbeitungsversuche waren jeweils mit einer Umlagerung von 145 zu einem bisher nicht endgültig identifizierten Produkt verbunden.

7.5.20. 4-Diazotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on (146)

Zu der nach 7.5.19 hergestellten Lösung gab man 4,80 g (0,024 mol) Tosylazid (s. 7.2.1.12), rührte 4 h bei Raumtemperatur, fügte 600 ml einer wäßrigen pH-7-Pufferlösung zu, extrahierte dreimal mit je 50 ml Ether und zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und am Rotavapor eingengt. Der Rückstand von 5,2 g enthielt lt. ^1H -NMR-Spektrum ca. 20% 146.

Als Verunreinigung traten ca. 20% Tosylazid und 15% bzw. 45% Methyl- bzw. Ethyl-p-toluolsulfonsäureester auf.

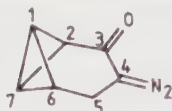
Ausbeute : 1,0 g (ca. 60-65% d. Th.), bez. auf 88

Zur Aufnahme der Spektren wurde 146 chromatographisch über 30 cm Florisil (Ether/Pentan = 1/3) gereinigt.

IR (Film) : u.a. 2960 (s), 2850 (m), 2085 (s, $=\text{N}_2$), 1635 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1260, 1035, 800 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,39 (t, 2 H, 1-H, 7-H, $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2,2$ Hz), 2,65-3,00 (m, 4 H, 2-H, 5-H₂, 6-H).

146



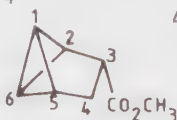
7.5.21. Methyl-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-carboxylat (144)

Darstellung : analog 7.2.1.14; es wurden 0,40 g Diazoketon (3,0 mmol) 146 in 50 ml Methanol 90 min belichtet (N_2 -Entwicklung: 40-45 ml).

Aufgrund der Empfindlichkeit von 144 war es nicht möglich, den Ester in reiner Form zu erhalten. Sämtliche chromatographischen Methoden zur Reinigung von 144 schlugen fehl, so daß die Spektren von der kurzwegdestillierten Substanz (ca. 80-90% rein) aufgenommen wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 1,4-2,7 (kompl. Sign., 7 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H₂, 5-H, 6-H), 3,53 (s, 3 H, $-\text{OCH}_3$).

144



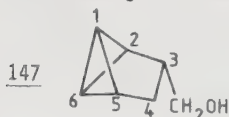
IR (Film) : u.a. 3045 (w), 2950 (m), 2875 (w), 1725 (vs, C=O), 1435, 1195, 1170, 760 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/e = 138 (16%, M^+), 107 (37%, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$), 78 (100%, C_6H_6^+), 77 (100%, C_6H_5^+).

7.5.22. 3-Hydroxymethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (147)

Zu einer Suspension von 0,038 g (0,001 mol) LiAlH_4 in 4,0 ml Ether (frisch über LiAlH_4 dest.) gab man ca. 0,13 g (0,001 mol) Ester 144 in 0,5 ml Ether und rührte 18 h bei Raumtemperatur. Unter Eisbadkühlung gab man 0,1 ml Wasser zu, filtrierte ab und trocknete die Lösung über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor verblieben 90 mg einer öligen Flüssigkeit, die nicht weiter gereinigt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1,0-2,4 (kompl. Sign., 8 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H₂, 5-H, 6-H, -OH), ca. 3,4 (m, 2 H, 7-H₂).



IR (Film) : u.a. 3600-3000 (s, -OH), 3035 (w), 2930 (s), 2865 (s), 1110, 1035, 750 cm^{-1} .

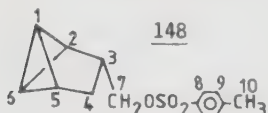
MS (70 eV) : m/e = 110 (9%, M⁺), 79 (83%, C₆H₇⁺), 42 (100%, C₃H₆⁺).

7.5.23. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-hydroxymethyltosylat (148)

Darstellung : analog 7.2.1.9; es wurden ca. 40 mg (0,36 mmol) Alkohol 147 in 0,5 ml Pyridin mit 0,137 g (0,7 mmol) TsCl umgesetzt; zum Waschen der Etherphasen benutzte man dreimal je 1 ml einer wäßrigen pH-7-Pufferlösung.

Man isolierte ca. 90 mg eines leicht gelblichen Öls, das ohne weitere Reinigung zur Eliminierung eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : δ (ppm) = 1,2-2,15 (kompl. Sign., 7 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H₂, 5-H, 6-H), 2,42 (s, 3 H, 10-H₃), 3,60-3,83 (dd, 2 H, 7-H₂), 7,33 (br. d, 2 H, 9-H₂), 7,33 (br. d, 2 H, 8-H₂).



IR (Film) : u.a. 3040 (w), 2940 (m), 2865 (w), 1598 (m, arom. C=C), 1495 (w, arom. C=C), 1360, 1190, 1175, 960, 662 cm^{-1} .

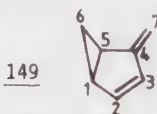
7.5.24. Eliminierung von 148

Durchführung : analog 7.2.1.10; dazu wurden ca. 0,15-0,20 g (ca. 0,7 mmol) Tosylat 148 in 1,0 ml DMSO mit 0,71 g KO-t.-butylat in 10 ml DMSO umgesetzt. Zur Extraktion wurde n-Pentan benutzt, das nach Trocknen über MgSO₄ bei Normaldruck abdestilliert wurde.

Durch PGC-Abtrennung (2,0 m CW + KOH, 78°C, 100 ml/min, $t_R = 11$ min) konnte das Hauptprodukt, 4-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (149), auf ca. 65% angereichert und durch Vergleich der Spektren mit Literaturdaten¹⁵⁴⁾ identifiziert werden.

AGC (83,5 m PPG + KOH, 80°C): 149 : 65%, $t_R = 15,1$ min,
 Prod. X : 25%, $t_R = 15,2$ min,
 Toluol : 2%, $t_R = 16,0$ min.

¹H-NMR (CCl₄) : δ (ppm) = 0,37 (dt, 1 H, 6n-H), 0,95 (dt, 1 H, 6x-H),
 1,8-2,4 (m, 2 H, 1-H, 5-H, 7-H₂), 4,85 (m, 2 H,
 3-H).



IR (CCl₄) : 3055 (m), 2995 (w), 1635 (w, C=C), 1620 (w, C=C), 863, 660 cm⁻¹.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{max.} = 245$ nm.

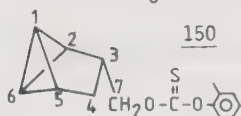
GC-MS (70 eV) : m/e = 92 (100%, M⁺), 91 (79%, C₇H₇⁺), 65 (68%, C₅H₅⁺), 39 (53%, C₃H₃⁺).

Die Struktur des in der PGC-abgetrennten Probe mit einem Anteil von 25% enthaltenem zweiten Produkts X konnte infolge Substanzmangels und PGC-Trennschwierigkeiten nicht restlos geklärt werden. Absorptionen bei $\delta = 4,55$ bzw. 4,75 und 1,8-2,4 (Integrationsverhältnis ca. 1:3) im ¹H-NMR-Spektrum, bei 1600-1700 cm⁻¹ im IR-Spektrum sowie Signale ≤ 92 ME im Massenspektrum deuten auf einen C₇H₈-Exomethylenkohlenwasserstoff hin. Bei der Thermolyse von 149 und X (in Lösung, 100-200°C, 70-270 min) entstand Toluol als Hauptprodukt. 5-Methylenbicyclohexa-1,3-dien (4) wurde nicht beobachtet.

7.5.25. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-hydroxymethyl-2'-methylphenylthioncarbonat (150)

Darstellung : analog 7.2.1.15; es wurden ca. 0,25 g (2,3 mmol) Alkohol 147 in 7 ml Pyridin mit 0,56 g (3,0 mmol) des Säurechlorids in 0,3 ml Dioxan umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ (ppm) = 1,0-2,5 (kompl. Sign., 7 H, 1-H, 2-H,



3-H, 4- H_2 , 5-H, 6-H), 2,27 (s, 3 H, arom. $-\text{CH}_3$), 4,3-4,9 (m, 2 H, 7- H_2), 7,08 (m, 4 H, arom. Prot.).

IR (Film) : u.a. 3030 (w), 2920 (m), 1220, 1180, 1105 cm^{-1} .

Die noch stark verunreinigte Substanz wurde anschließend ohne weitere Reinigung in der unter 7.2.1.16 beschriebenen Weise im Temperaturbereich von 190-590°C/0,001-20 Torr pyrolysiert. GC-Analyse (77 m Marlophen + KOH, 60°C) zeigte neben Toluol (t_R = 13,9 min) und einer Vielzahl von Produkten mit geringem Anteil ein weiteres Hauptprodukt (t_R = 11,5 min), das bisher nicht identifiziert werden konnte. Die Tatsache, daß das unbekannte Produkt bis Temperaturen um 300°C relativ stabil ist, spricht aber gegen eine Struktur 5. Ein potentiell thermisches Umlagerungsprodukt von 5, das Trien 4, konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

8. Verwendete Konstanten

Bei allen Rechnungen wurden folgende Konstanten bzw. Umrechnungsfaktoren benutzt¹⁷⁸⁾:

a) Konstanten:

$$\begin{aligned} \text{Gaskonstante} \quad : \quad R &= 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 1,9872 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Plancksches Wirkungsquantum} : h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{Boltzmannsche Konstante} : k_B = 1,38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

b) Einheiten und Umrechnungsfaktoren:

$$\text{Energie [cal]} : 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$\text{Temperatur [}^{\circ}\text{C]} : 0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{Druck [Torr]} : 1 \text{ Torr} &= 1 \text{ mm Hg (} 0^{\circ}\text{C)} \\ &= 133,322 \text{ N m}^{-2} \end{aligned}$$

$$\text{Entropie S} : \text{e.u.} \equiv 1 \text{ cal/K mol}$$

9. Literaturverzeichnis

- 1) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969)
- 2a) K. Fukui, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2009
- b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4, 57 (1971)
- c) M. J. S. Dewar, *Tetrahedron, Suppl.* 8, 75 (1966)
- d) H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 2045 (1965)
- e) H. E. Zimmermann, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1564, 1566 (1966)
- 3a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970
- b) Nguyen Trong Anh, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1972
- c) G. B. Gill, M. R. Willis, "Pericyclic Reactions", Chapman and Hall, London 1974
- 4a) M. R. Willcott, R. L. Cargill, A. B. Sears, *Progr. Phys. Org. Chem.* Vol. 9, 25
- b) A. Greenberg, J. F. Liebmann, "Strained Organic Molecules", Academic Press, New York 1978
- c) H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 103 (1969)
- 5a) J. A. Berson, L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8917 (1972)
- b) J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* 5, 406 (1972)
- 6) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971)
- 7a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84, 86 (1972)
- b) R. G. Bergman, in "Free Radicals", Vol. I, Chap. 5, Ed.: J. K. Kochi, Wiley 1973
- 8) S. W. Benson, H. E. O'Neal, *J. Phys. Chem.* 72, 1866 (1968)
- 9a) W. v. E. Doering, K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1168 (1974)
- b) W. v. E. Doering, K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 5512 (1975)
- 10) R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, R. Gleiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7091 (1970)
- 11a) D. Hasselmann, *Angew. Chem.* 87, 252 (1975)
- b) J. S. Swenton, A. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3066 (1971)
- c) P. H. Mazzochi, H. J. Tamburin, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7220 (1970)
- 12a) D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3465
- b) D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3739
- 13a) P. J. Rissing, Diplomarbeit, Bochum 1975

- b) P. J. Rissing, Dissertation, Bochum 1978
- 14) s.a. K. Loosen, Diplomarbeit, Bochum 1976
- 15a) K. R. Kopecky, M. P. Lau, J. Org. Chem. 43, 525 (1978)
- b) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. G. Green, J. Org. Chem. 43, 526 (1978)
- c) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. Org. Chem. 43, 770 (1978)
- d) W. D. Graham, J. G. Green, W. A. Pryor, J. Org. Chem. 44, 907 (1979)
- e) U. H. Brinker, I. Fleischhauer, Angew. Chem. 91, 424 (1979)
- 16) Einziges Beispiel einer in C³-Position monosubstituierten Verbindung ist das von Kirmse beschriebene, durch Zersetzung von N-Nitroso-N-exo-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-yl-harnstoff und entsprechender kationischer Umlagerung in Methanol erhaltene, 3-Methoxytricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan;
 - a) W. Kirmse, F. Scheidt, Angew. Chem. 83, 251 (1971)
 - b) W. Kirmse, F. Scheidt, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 716
- 17) R. Pettit, J. Henery, Org. Synth. Vol. 50, 21 (1970)
- 18a) M. Avram, I. Dinulescu, M. Elian, M. Farcasiu, E. Marica, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 372 (1964)
 - b) R. Pettit, J. Henery, Org. Synth. Vol. 50, 36 (1970)
- 19) R. N. McDonald, G. E. Davis, J. Org. Chem. 34, 1916 (1969)
- 20) M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 382 (1964)
- 21) L. J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt 1966
- 22a) K. B. Wiberg, B. R. Lowry, T. H. Colby, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3998 (1961)
 - b) T. Gibson, W. F. Erman, J. Org. Chem. 31, 3028 (1966)
 - c) K. B. Wiberg, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1969, 519
 - d) M. Regitz, J. Rüter, Chem. Ber. 101, 1263 (1968)
 - e) H. Musso, J. F. M. Oth, K. Grychtol, Chem. Ber. 105, 1798 (1972)
 - f) J. B. Press, H. Shechter, J. Org. Chem. 40, 2446 (1975)
- 23a) F. T. Bond, C. Y. Ho, J. Org. Chem. 41, 1421 (1976)
 - b) L. R. Smith, J. Meinwald, J. Org. Chem. 42, 415 (1977)
 - c) P. E. Eaton, G. H. Temme, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7508 (1973)
 - d) L. A. Paquette, H. C. Berk, C. R. Degenhardt, G. D. Ewing, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4764 (1977)
- 24a) M. Regitz, J. Hocker, Org. Synth. Coll. Vol. V, 179 (1968)

- b) T. Curtius, G. Krämer, J. Prakt. Chem. 125, 303 (1930)
- c) W. v. E. Doering, C. H. de Puy, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5955 (1953)
- 25a) R. Gompper, K. H. Etzbach, Angew. Chem. 90, 630 (1978)
- b) C. Weittemeyer, A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 721 (1976)
- c) H. Gerlach, W. Müller, Helv. Chim. Acta 55, 2277 (1972)
- 26a) H. R. Al-Kazimi, D. S. Tarbell, D. Plant, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2479 (1955)
- b) Herrn Dipl.-Chem. V. Wiskamp danke ich für eine Probe 2-Methylphenylthionkohlen säurechlorid.
- 27a) J. A. Norton, Chem. Rev. 31, 319 (1942)
- b) J. A. Berson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1240 (1953)
- 28a) M. Christl, H. J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, Chem. Ber. 110, 3745 (1977)
- b) M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973)
- c) W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll, J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970, 1623
- d) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter, Chem. Ber. 98, 1435 (1965)
- e) H. D. Füllhuber, C. Gousetis, T. Troll, J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1978, 3903
- f) M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 95, 2248 (1962)
- 29a) S. Satish, A. Mitra, M. V. George, Tetrahedron 35, 277 (1979)
- b) A. Pinner, Chem. Ber. 26, 2126 (1893)
- c) Herrn Dipl.-Chem. R. Marquardt danke ich für eine Probe 25.
- 30) E. E. van Tamelen, D. Carty, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6102 (1971)
- 31) N. L. Bauld, C. S. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7593 (1972)
- 32) M. Christl, G. Brüntrup, Chem. Ber. 107, 3908 (1974)
- 33) E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6092 (1971)
- 34) Zusammenfassende Übersicht:
J. L. Jensen, Progr. Phys. Org. Chem. Vol. 12, 189
- 35) D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", Wiley, New York 1969
- 36a) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York 1976
- b) S. W. Benson, F. R. Cruickchank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969)

- c) H. K. Eigenmann, S. W. Benson, D. M. Golden, J. Phys. Chem. 77, 1687 (1973)
- 37) Herrn Prof. Dr. W. R. Roth und Herrn Dr. H. W. Lennartz danke ich für die Messung und Berechnung von Hydrierwärmen der Verbindungen 1a, 30, 32, 34, 35;
Zur Problematik der experimentellen Hydrierwärmenbestimmung siehe
- a) R. B. Turner, W. R. Meador, R. E. Winkler, J. Amer. Chem. Soc. 79 4116 (1957)
- b) D. W. Rogers, F. J. Mc Lafferty, Tetrahedron 27, 3765 (1971)
- 38) H. W. Lennartz, Dissertation, Bochum 1979
- 39) R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn Jr., M. Pomerantz, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4315 (1968)
- 40) J. B. Conant, G. B. Kistiakowsky, Chem. Rev. 20, 181 (1937)
- 41a) R. B. Turner, R. H. Garner, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1424 (1958)
- b) S. Bank, C. A. Rowe Jr., A. Schriesheim, L. A. Naslund, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6897 (1967)
- 42) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2377 (1970)
- 43) Zusammenfassende Übersicht:
H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969)
- 44a) siehe Lit. 13b) und 15d)
- b) I. Fleischhauer, Diplomarbeit, Bochum 1978
- 45) W. J. Bailey, R. A. Baylouny, J. Org. Chem. 27, 3476 (1962)
- 46) Ich danke Frau Dipl.-Chem. I. Fleischhauer für eine Probe der Verbindung 48.
- 47a) C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965)
- b) C. Reichardt, "Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1969
- c) C. Reichardt, Angew. Chem. 91, 119 (1979)
- d) C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Monographs in Modern Chemistry, Vol. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- 48) Die E_T -Werte beziehen sich auf ein Pyridinium-N-phenolbetain als Testfarbstoff; s.a.
K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, Ann. 661, 1 (1963)
- 49) J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967)

- 50) W. A. Pryor, L. D. Lasswell, Adv. Free-Radical Chem. 5, 27 (1975)
- 51) G. R. Branton, H. M. Frey, R. F. Skinner, Trans. Faraday Soc. 62, 1546 (1966); zit. Lit.
- 52) G. Erker, Dissertation, Bochum 1973
- 53) M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5717 (1976)
- 54) H. D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 88, 447 (1976)
- 55) R. Breslow, J. Napierski, A. H. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5906 (1972)
- 56a) N. L. Bauld, F. R. Farr, C. S. Chang, Tetrahedron Lett. 1972, 2443
b) F. R. Farr, N. L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6695 (1970)
- 57a) R. S. Case, M. J. S. Dewar, S. Kirschner, R. Pettit, W. Slegeir, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7581 (1974)
b) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7579 (1974)
- 58) H. M. Frey, H. D. Martin, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975, 204
- 59) R. Crigee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen, H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965)
- 60) A. T. Cocks, H. M. Frey, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1661
- 61a) K. W. Egger, D. M. Golden, S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5420 (1964)
b) W. v. E. Doering, G. H. Beasley, Tetrahedron 29, 2231 (1973)
c) W. R. Roth, G. Ruf, P. W. Ford, Chem. Ber. 107, 48 (1974)
- 62a) P. Lechtken, R. Breslow, A. H. Schmidt, N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3025 (1973)
b) N. J. Turro, A. Devaquet, J. Amer. Chem. Soc. 97, 3859 (1975)
c) S. L. Murov, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker, Inc., New York 1973
- 63a) W. v. E. Doering, G. H. Beasley, Tetrahedron, Suppl. 7, 397 (1966)
b) W. W. Schoeller, Chem. Ber. 108, 1285 (1975)
c) W. W. Schoeller, J. Amer. Chem. Soc. 99, 5919 (1977)
d) J. E. Baldwin, R. H. Fleming, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5249, 5256, 5261 (1973)
e) J. J. Gajewski, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5254 (1976)
- 64a) T. Svensson, Chem. Scr. 3, 171 (1973)
b) R. M. Coates, K. Yano, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2203 (1973)

- c) C. G. Scouten, F. E. Barton Jr., J. R. Burgess, P. R. Story,
J. F. Garst, Chem. Comm. 1969, 78
- d) K. E. Hine, R. F. Childs, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 145
- e) Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für eine detaillierte Vorschrift
zur Darstellung der Verbindungen 63, 64 und 65
- 65a) T. S. Cantrell, J. S. Solomon, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4656 (1970)
- b) A. Kunai, K. Yorihiro, T. Hirata, Y. Odaira, Tetrahedron 29, 1679
(1973)
- c) L. A. Paquette, M. K. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6751 (1972)
- 66a) O. L. Chapman, D. J. Pasto, Chem. and Ind. 1961, 53
- b) W. G. Dauben, R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961)
- 67) A. F. Plate, N. I. Gusar, N. A. Belikova, K. E. Sterin,
Neftekhimya 4, 819 (1964)
s.a. Chem. Abstr. 62, 9031 b (1964)
- 68) L. A. Paquette, R. P. Henzel, R. F. Eizember, J. Org. Chem. 38,
3257 (1973)
- 69a) G. Wittig, G. Geissler, Ann. 580, 44 (1953)
- b) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)
- 70a) E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 866 (1962)
- b) R. Greenwald, M. Chaykovsky, E. J. Corey, J. Org. Chem. 28, 1128
(1963)
- c) E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1345 (1965)
- 71) U. Priesnitz, Dissertation, Bochum 1977
- 72) K. Conrow, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2343 (1961)
- 73a) E. Müller, H. Kessler, H. Fricke, W. Kiedaisch, Ann. 675, 63 (1964)
- b) H. Kessler, E. Müller, Z. Naturforschg. 22b, 283 (1967)
- c) K. W. Egger, W. R. Moser, J. Phys. Chem. 71, 3699 (1967)
- d) H. Günther, M. Görlitz, H. H. Hinrichs, Tetrahedron 24, 5457 (1968)
- 74a) K. W. Egger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3688 (1967)
- b) K. W. Egger, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1, 6 (1968)
- 75a) A. P. ter Borg, E. Razenberg, H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim.
Pays-Bas 84, 1230 (1965)
- b) A. P. ter Borg, H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88,
266 (1969)
- 76) G. R. Branton, H. M. Frey, D. C. Montague, I. D. R. Stevens, Trans.
Faraday Soc. 62, 659 (1966)

- 77) M. R. Willcott, E. Goerland, Tetrahedron Lett. 1966, 6341
- 78) D. H. Williams, I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971
- 79a) E. C. Lupton Jr., Tetrahedron Lett. 1968, 4209
- b) J. I. Brauman, D. M. Golden, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1920 (1968)
- c) L. M. Stephenson Jr., J. I. Brauman, Acc. Chem. Res. 7, 65 (1974)
- 80) D. M. Golden, J. I. Brauman, Trans. Faraday Soc. 65, 464 (1969)
- 81) G. R. Branton, H. M. Frey, R. F. Skinner, Trans. Faraday Soc. 62, 1546 (1966)
- 82a) J. J. Bloomfield, J. S. Mc Conaghy Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 3723
- b) J. S. Mc Conaghy Jr., J. J. Bloomfield, Tetrahedron Lett. 1969, 3719
- 83a) K. M. Shumate, P. N. Neumann, G. J. Fonken, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3996 (1965)
- b) P. Radlick, W. Fenical, Tetrahedron Lett. 1967, 4901
- 84) N. L. Allinger, J. T. Sprague, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5734 (1972)
- 85a) M. Christl, G. Brüntrup, Angew. Chem. 86, 197 (1974)
- b) M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2299 (1975)
- 86) K. B. Wiberg, G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1968, 1235
- 87) J. Ipaktschi, Chem. Ber. 105, 1996 (1972)
- 88) W. G. Dauben, M. S. Lellog, J. I. Seeman, W. A. Spitzer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1786 (1970)
- 89) M. Barfield, B. Chakrabarti, Chem. Rev. 69, 757 (1969)
- 90) W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merrit, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2019 (1961)
- 91) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, Chem. Ber. 111, 2320 (1978)
- 92) N. Muller, D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768, 1471 (1959)
- 93) G. E. Maciel, J. W. Mc Iver Jr., N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1 (1970)
- s.a. J. B. Stothers, "Carbon-13-NMR-Spectroscopy", Academic Press, New York 1972
- 94) M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975)
- 95) K. B. Wiberg, Advanc. Alicycl. Chem. 2, 185 (1968)
- 96) D. M. Lemal, K. S. Shim, Tetrahedron Lett. 1964, 3231
- 97) E. Galantay, N. Paolella, S. Barcza, R. V. Coombs, H. P. Weber J. Amer. Chem. Soc. 92, 5771 (1970)

- 98a) U. Burger, F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2885
b) U. Burger, F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1757
99) L. A. Paquette, G. Zon, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 203 (1974)
100) K. C. Bishop, *Chem. Rev.* 76, 461 (1976); *zit. Lit.*
101a) K. B. Wiberg, H. A. Connon, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 5411 (1976)
b) S. Masamune, M. Sakai, N. Darby, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1972, 471
c) W. G. Dauben, A. J. Kielbania Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3669 (1972)
d) I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1647
e) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 111, 2307 (1978)
102a) L. A. Paquette, G. R. Allen Jr., R. P. Henzel, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7002 (1970)
b) L. A. Paquette, S. E. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5934 (1971)
c) L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1288, 2335 (1971)
d) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 84, 310 (1972)
e) L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel, G. R. Allen Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7761, 7771, 7780 (1972)
f) L. A. Paquette, S. E. Wilson, G. Zon, J. A. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 9222 (1972)
g) G. Zon, L. A. Paquette, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 215, 224 (1974)
h) R. T. Taylor, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 43, 242 (1978)
103a) P. G. Gassmann, F. J. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7631 (1970)
b) P. G. Gassmann, T. J. Atkins, F. J. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1812 (1971)
c) P. G. Gassmann, T. J. Atkins, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 4597 (1971)
d) P. G. Gassmann, T. J. Atkins, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7748 (1972)
e) P. G. Gassmann, *Angew. Chem.* 84, 304 (1972)
104) R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1691
105a) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 1953, 2939
b) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18, C 71 (1951)
106) R. E. Benson, R. V. Lindsey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 4250 (1959)
107) W. J. Bailey, R. Barclay Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5393 (1959)

- 108a) W. Albrecht, Ann. 348, 31 (1906)
- b) K. Alder, F. H. Flock, H. Beumling, Chem. Ber. 93, 1896 (1960)
- c) Ich danke Herrn Dipl.-Chem. R. Marquardt für das Zuverfügustellen des Cyclopentadien-1,4-Benzochinon-Addukts.
- 109) R. Srinivasan, A. A. Levi, I. Haller, J. Phys. Chem. 69, 1775 (1965)
- 110) H. M. Frey, I. D. R. Stevens, Trans. Faraday Soc. 61, 90 (1965)
- 111a) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2932 (1975)
- b) N. J. Turro, C. A. Renner, J. Katz, Tetrahedron Lett. 1976, 4133
- 112) G. L. Closs, P. E. Pfeffer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2452 (1968)
- 113) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2931 (1975)
- 114) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5240 (1974)
- 115) C. W. Jefford, U. Burger, Chimia 25, 297 (1971)
- 116) J. C. Martin, J. E. Schultz, J. W. Timberlake, Tetrahedron Lett. 1967, 4629
- 117) K. W. Egger, A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973)
- 118a) P. J. Robinson, K. A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley Interscience, London 1972
- b) B. S. Rabinovitch, M. C. Flowers, Quart. Rev. 18, 122 (1964)
- c) M. C. Flowers, H. M. Frey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8636 (1972)
- d) W. R. Roth, G. Erker, Angew. Chem. 85, 510, 512 (1973)
- e) W. R. Roth, M. Heiber, G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973)
- 119a) W. Kirmse, G. Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 63 (1966)
- b) R. Begrich, Dissertation, Marburg 1969
- 120) Ich danke Herrn M. N. Khan für eine Probe 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en.
- 121a) J. W. Simons, R. Curry, Chem. Phys. Lett. 38, 171 (1976)
- b) H. M. Frey, G. J. Kennedy, J. Chem. Soc., Far. Trans. I, 1977, 164
- 122) U. Szeimies, J. Harnisch, G. Szeimies, M. van Meerssche, G. Germain, J. P. Declerq, Angew. Chem. 90, 904 (1978)
- 123a) U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3966 (1978)
- b) G. Szeimies, J. Harnisch, K. H. Stadler, Tetrahedron Lett. 1978, 243
- c) J. Harnisch, G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 247

- 124) Übersicht und Literaturzitate siehe:
K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish, *Tetrahedron* 21, 2749 (1965)
- 125a) W. R. Moore, S. S. Hall, C. Largman, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4353
b) W. v. E. Doering, J. F. Coburn Jr., *Tetrahedron Lett.* 1965, 991
c) E. P. Blanchard Jr., A. Cairncross, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 487, 496 (1966)
d) R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4770 (1972)
e) G. Szeimies, A. Schloßer, F. Phillip, P. Dietz, W. Mickler, *Chem. Ber.* 111, 1922 (1978)
- 126a) H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5357
b) R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, L. Zwart, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2535
c) H. Hogeveen, L. Zwart, *J. Org. Chem.* 44, 1365 (1979)
- 127a) S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmermann, *Chem. Rev.* 73, 531 (1973)
b) H. E. Zimmermann, P. S. Mariano, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1718 (1969)
c) H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3316 (1969)
d) J. E. Edman, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7103 (1969)
e) C. Santiago, K. N. Houk, R. A. Snow, L. A. Paquette, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 7443 (1976)
- 128) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3782 (1971)
- 129) E. Müller, *Chem. Ber.* 108, 1394 (1975)
- 130) L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8638 (1972)
- 131) T. J. Katz, K. C. Nicolaou, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1948 (1974)
- 132a) G. E. Gream, L. R. Smith, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* 39, 3461 (1974)
b) L. R. Smith, G. E. Gream, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* 42, 927 (1977)
- 133) H. C. Brown, "Organic Synthesis via Boranes", Wiley, New York 1975
- 134a) H. C. Brown, R. A. Coleman, M. W. Rathke, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 499, (1968)
b) H. C. Brown, E. F. Knights, R. A. Coleman, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2144 (1969)
c) H. C. Brown, R. A. Coleman, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4606 (1969)
- 135a) C. F. Lane, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* 26 C, 51 (1971)

- b) H. C. Brown, C. F. Lane, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6660 (1970)
- 136a) R. D. Cockroft, E. E. Waali, S. J. Rhoads, Tetrahedron Lett. 1970, 3539
- b) A. Viola, J. H. Mc Millan, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2404 (1970)
- 137) G. Zweifel, H. C. Brown, Org. Reactions 13, 1 (1963)
- 138) W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 1957, 1096
- 139) B. Rickborn, S. E. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3940 (1971)
- 140a) H. Ona, H. Yamaguchi, S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7495 (1970)
- b) W. v. E. Doering, M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1964, 961
- 141) S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 86, 735 (1964)
- 142a) S. Masamune, N. T. Castellucci, Proc. Chem. Soc. 1964, 298
- b) S. Masamune, Tetrahedron Lett. 1965, 945
- c) S. Masamune, K. Fukumoto, Tetrahedron Lett. 1966, 193
- 143) A. S. Monahan, J. Org. Chem. 33, 1441 (1968)
- 144a) K. Alder, G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953)
- b) K. Alder, K. Kaiser, M. Schumacher, Ann. 602, 80 (1957)
- 145a) W. v. E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain, R. B. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5448 (1956)
- b) D. G. Farnum, G. Mehta, R. G. Silberman, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5048 (1967)
- 146a) T. V. Lee, S. M. Roberts, R. F. Newton, J. Chem. Soc., Perk. Trans. I 1978, 1179
- b) J. Meinwald, C. Swithenbank, A. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1880 (1963)
- c) R. R. Sauers, J. C. Oppelt, Tetrahedron 25, 613 (1969)
- d) H. K. Hall Jr., J. B. Sieja, C. D. Smith, E. P. Blanchard Jr., S. C. Cherkofsky, J. Amer. Chem. Soc. 93, 121 (1971)
- e) J. C. Gilbert, T. Luo, R. E. Davis, Tetrahedron Lett. 1975, 2545
- f) C. Y. Ho, F. T. Bond, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7355 (1974)
- 147a) J. Meinwald, J. K. Crandall, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1292 (1966)
- b) S. A. Monti, S. S. Yuam, Tetrahedron Lett. 1969, 3627
- 148) S. A. Monti, J. M. Harless, J. Amer. Chem. Soc. 99, 2690 (1977)
- 149) K. B. Wiberg, G. M. Lampman, Tetrahedron Lett. 1963, 2173
- 150a) P. J. Chenier, J. Chem. Educ. 55, 286 (1978)
- b) P. J. Chenier, J. C. Kao, J. Org. Chem. 41, 3730 (1976)

- c) K. V. Scherer Jr., *Tetrahedron Lett.* 1966, 5685
- d) W. C. Fong, R. Thomas, K. V. Scherer Jr., *Tetrahedron Lett.* 1971, 3789
- e) P. E. Eaton, T. W. Cole Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3157 (1964)
- f) T. Y. Luh, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* 37, 338 (1972)
- 151) F. T. Bond, C. Y. Ho, *J. Org. Chem.* 41, 1416 (1976)
- 152a) E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* 7, 15 (1978)
- b) L. Blanco, P. Amice, J. M. Conia, *Synthesis* 1976, 194
- c) R. H. Reuss, A. Hassner, *J. Org. Chem.* 39, 1785 (1974)
- 153) H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* 34, 2324 (1969)
- 154) M. Regitz, "Diazoalkane", Thieme-Verlag, Stuttgart 1977
- 155) M. Rey, U. A. Huber, A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3583
- 156a) C. W. Spangler, R. Eichen, K. Silver, B. Butzlaff, *J. Org. Chem.* 36, 1695 (1971)
- b) S. M. Ali, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1975, 887
- 157a) H. Oediger, F. Möller, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967)
- b) F. J. Parish, D. H. Miles, *J. Org. Chem.* 38, 1223 (1973)
- 158) E. H. Huntress, T. E. Lesslie, J. Bornstein, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 329
- 159) E. H. Brayl, W. Hübel, *Inorg. Synth. Vol. 8*, 178
- 160) J. Thiele, *Ann.* 271, 130 (1892)
- 161) Ich danke Frau Dr. K. Loosen für eine Probe 3-Ethyl-2-pentanol.
- 162) T. Curtius, J. Lang, *J. Prakt. Chem.* 38, 531 (1888)
- 163a) K. Alder, F. H. Flock, *Chem. Ber.* 89, 1732 (1956)
- b) R. B. Moffett, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 238
- 164a) W. L. Dilling, T. E. Tabor, F. P. Boer, P. P. North, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1399 (1970)
- b) A. Bongini, L. Lamartina, R. Modelli, G. Tagliabue, *Org. Magn. Res.* 7, 320 (1975)
- 165) G. Wittig, U. Schoellkopf, *Org. Synth.* 40, 66 (1960)
- 166a) P. Radlick, *J. Org. Chem.* 29, 960 (1964)
- b) I. M. Takakis, W. C. Agosta, *J. Org. Chem.* 43, 1952 (1978)
- 167a) O. L. Chapman, D. J. Pasto, A. A. Griswold, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1213 (1962)
- b) A. P. ter Borg, H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82, 1189 (1963)

- c) D. I. Schuster, J. M. Palmer, S. C. Dickerman, J. Org. Chem. 31, 4281 (1966)
- d) D. I. Schuster, B. R. Sckolnick, F. T. H. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1300 (1968)
- 168) D. D. Chapman, W. J. Musliner, J. W. Gates Jr., J. Chem. Soc. (C), 1969, 124
- 169) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1252 (1933)
- 170) K. Conrow, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5461 (1959)
- 171a) W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fos-el, J. H. Hartenstein, M. Jones Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967)
- b) F. Korte, K. H. Büchel, F. F. Wiese, Ann. 664, 114 (1963)
- 172) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972, S. 598
- 173a) I. Fleming, E. J. Thomas, Tetrahedron 28, 4989 (1972)
- b) W. E. Parham, E. L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4187 (1948)
- 174) analog:
 - I. Fleming, E. J. Thomas, Tetrahedron 28, 5003 (1972)
- 175) R. Mzingo, Org. Synth. Coll. Vol. III, 180
- 176) W. S. Johnson, W. P. Schneider, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 132 (1963)
- 177) R. A. Olofson, C. M. Dougherty, J. Amer. Chem. Soc. 95, 581, 582 (1973)
- 178) Handbook of Chemistry and Physics, 50th Ed., Chemical Rubber Co. 1970

Lebenslauf

Name : Klaus Loosen

Geboren : 14. 02. 1952 in Bottrop als Sohn der Eheleute
Wilhelm und Hedwig Loosen, geb. Pannenbecker

Familienstand : verheiratet seit September 1977

Schulausbildung : April 1958 - April 1962
Richard-Wagner Schule in Bottrop
April 1962 - Mai 1971
Städt. Jungengymnasium Bottrop
Abitur: 22. 05. 1971

Studium : Beginn des Chemiestudiums: 02. 11. 1971 an der
Ruhr-Universität Bochum
Vordiplom: 11. 10. 1973
Diplom : 12. 08. 1976
August 1976 - Januar 1978: Stud. Hilfskraft
Februar 1978 - Juli 1979 : Wiss. Hilfskraft
seit August 1979 : Wiss. Assistent (m.d.V.b.)

